THÈSES

PRÉSENTÉES POUR L'OBTENTION DU TITRE

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION SCIENCES)

A

L'UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR

JEAN LOUISE

Contribution à l'étude d'une méthode par colorimétrie en continu pour la mesure des oxydes d'azote à l'émission

---

Sur la réaction du méthane avec l'hydrogène sulfuré en présence de catalyseur

---

Soutenue le 28 JAN. 1975 **devant la Commission composée de :**

M. J. AMIEL — *Président*

M. J. LEFEBVRE
M. J. MORAND
M. H.Y. RICO
— *Examinateurs*

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . . D'UNIVERSITE . . . . . .

THESE DE : . . . . . .

NOM : . . Monsieur . LOUISE . . . . . .

Prénoms : . . . . Jean, Georges . . . . . .

né le 6 Janvier . 19 32 à . . . Paris . . . . . Dépt : . . Seine

1ère THESE : . . . " . . CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UNE METHODE PAR CALORIMETRIE EN CONTINU POUR LA MESURE DES OXYDES D'AZOTES A L'EMISSION." . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . "SUR LA REACTION DE CH_4 AVEC H_2S EN PRESENCE DE CATALYSATEUR. . .

. . . . . .

PRESIDENT.M.AMIEL . . . . . .

EXAMINATEURS.MM.MORAND

LEFEVRE

RICO

Vu et Approuvé

PARIS, le . . 14 FEVRIER 1975

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Sc. 3e c. 72-09

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548106_0025

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma femme, à mes enfants, à mes parents ...

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur MORAND qui m'a orienté vers le thème de ce travail et a suivi son évolution avec une attention spéciale.

Monsieur le Professeur AMIEL qui a bien voulu présider le Jury de Thèse.

Monsieur le Professeur LEFEVRE qui a accepté de porter son jugement averti sur l'ensemble des travaux.

Que la Société L'AIR LIQUIDE, acceptant que cette étude soit faite dans ses laboratoires, trouve ici l'expression de ma gratitude et, plus particulièrement :

Monsieur LEFEVRE, Directeur du Département Recherche et Applications

Monsieur FLORIO, Directeur du Centre de Recherche CLAUDE-DELORME

à Messieurs AMOIGNON et ALLAMAGNY

qui m'ont respectivement incité à entreprendre et à poursuivre ces recherches, mes respectueux remerciements.

Monsieur Hubert-Yves RICO, en ce temps Chef du Service Analyses et Produits Chimiques au Centre de Recherche CLAUDE-DELORME, m'a longtemps guidé.

Qu'il me permette de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance et mes plus vifs remerciements pour l'aide et les conseils qu'il m'a apportés.

CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UNE METHODE PAR COLORIMETRIE EN CONTINU POUR LA MESURE DES OXYDES D'AZOTE A L'EMISSION

INTRODUCTION.

I - PROCEDES DE DOSAGE DES OXYDES D'AZOTE.

II - OXYDATION DU MONOXYDE D'AZOTE EN PEROXYDE D'AZOTE.

1 - Fabrication de l'acide nitrique.

2 - Autres réactions d'oxydation.

3 - Utilisation de l'ozone.

III- NITROSATION DE L'ANTIPYRINE ET DOSAGE PHOTOCOLORIMETRIQUE DU PEROXYDE D'AZOTE.

1 - Nitrosation de l'Antipyrine en milieu acide.

1.1 - Essais avec des acides minéraux.

1.2 - Essais avec un acide organique : l'acide acétique.

1.2.1 - Influence de la concentration d'Antipyrine dans le réactif.

1.2.2 - Influence de la concentration d'acide acétique dans le réactif.

1.3 - Composition finale du réactif.

2 - Conditions opératoires pour la photocolorimétrie du peroxyde d'azote.

IV - METHODE ET MATERIEL PROPOSES.

V - ETALONNAGE DE L'ENSEMBLE ANALYTIQUE.

1 - Par des étalons liquides : solutions de nitrite de sodium de titres connus.

2 - Par des étalons gazeux : Monoxyde d'azote dilué dans l'azote pur.

3 - Interprétation des courbes d'étalonnage.

4 - Reproductibilité des Mesures.

5 - Spécificité de la réaction.

VI - DOSAGE DU MONOXYDE D'AZOTE DANS LES FUMEES.

1 - Cas d'un four fonctionnant au gaz naturel en atmosphère suroxygénée ou non.

2 - Cas d'un moteur à allumage commandé fonctionnant à l'essence.

.../...

VII - APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE LA METHODE PROPOSEE.

1 - Extension de la méthode d'analyse à un procédé d'épuration.

2 - Application de la méthode d'analyse au traitement de certains effluents gazeux industriels.

VIII- REACTIONS DE L'ANTIPYRINE AVEC LES NITRITES EN MILIEU ACIDE EN PRESENCE DE SELS DE METAUX ET D'UN OXYDANT.

1 - Antipyrine et eau oxygénée.

2 - Antipyrine eau oxygénée et sel de manganèse.

3 - Antipyrine eau oxygénée et sel de cobalt.

CONCLUSION.

La lutte contre la pollution atmosphérique, dont seuls certains vigiles du monde moderne avaient annoncé l'importance, il y a une vingtaine d'années, est considérée aujourd'hui comme un des éléments fondamentaux de la recherche du mieux vivre dans la civilisation technique. Avec la lutte contre la pollution des eaux et contre le bruit, elle fait désormais partie de la surveillance des nuisances, discipline essentielle de la sociologie prospective que devront développer les sociétés de l'Avenir pour rester humaines, pour favoriser l'épanouissement des individus en vertu de l'adage de la sagesse éternelle "Mens sana in corpore sano".

.../...

INTRODUCTION

On appelle polluant atmosphérique, toute substance autre que les principaux constituants de l'air ambiant à leur taux normal. Cette définition assez large montre la diversité de substances que l'on peut considérer comme polluantes. C'est à la présence éventuelle de ces composés à des teneurs anormales, que l'on donne le nom de pollution Atmosphérique.

On s'accorde à reconnaître trois sources principales de pollution se répartissant, dans les agglomérations urbaines, en hiver, selon les proportions suivantes : (1)

1) Les foyers industriels : 20 à 25 %
2) Les foyers domestiques : 50 à 60 %
3) Les véhicules automobiles : 20 à 25 %.

Une quatrième source de pollution est constituée par les déchets industriels, caractéristiques de telle ou telle industrie, difficile à évaluer à priori.

Les polluants émis par les foyers domestiques sont essentiellement constitués par :

. L'anhydride sulfureux, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone, les oxydes de l'azote pour les gaz.

. Des poussières, cendres, suies contenant des hydrocarbures lourds pour les déchets solides.

Les polluants d'origine industrielle sont, mis à part les déchets de la combustion du charbon et surtout du fuel lourd, des dérivés chlorés, fluorés, soufrés, nitrés, des poussières et composés minéraux divers.

Pour les véhicules automobiles, les principaux composés toxiques émis par un moteur à essence sont : (1) (2)

Les oxydes de l'azote.
Les aldehydes.
Le gaz carbonique.

.../...

L'oxyde de carbone.
Les hydrocarbures imbrûlés, les suies.
Les composés du Plomb (Plomb tétraéthyle ajouté au carburant comme antidétonant).

Les mêmes substances sont émises par un moteur diésel à l'exception de l'oxyde de carbone qui se trouve en quantité très nettement plus faible par rapport à un moteur à essence, lorsque le moteur diésel est bien réglé.

Que ce soit l'un ou l'autre de ces types de moteur, nous trouvons toujours parmi les imbrûlés, certains hydrocarbures aromatiques polycycliques tels que le Benzo 3-4 pyrène, possèdant une action cancérigène.

Chaque industrie posant des problèmes spécifiques, la pollution d'une région donnée doit être étudiée dans son ensemble.

En effet, sous l'influence de l'oxygène et de l'humidité de l'air, du rayonnement solaire et de la température, en bref des conditions climatiques ou de la présence d'autres substances, il peut se créer une interaction entre les divers composés avec modification de certains corps chimiques, augmentant les effets de la pollution. Aussi, dans l'étude qui suivra, nous laisserons de côté l'aspect particulier que présentent ces phénomènes et leurs influences sur la pollution à l'état brut.

Il est bien évident que pour traiter de tels cas et proposer des solutions efficaces pouvant faire l'objet d'une adaptation industrielle, il faut :

- Connaître les impuretés les plus gênantes.
- Savoir les doser en continu quelle que soit leur concentration.

Durant ces dernières années, l'attention des pouvoirs publics s'est surtout porter sur l'anhydride sulfureux venant de la combustion des fuels plus ou moins chargés en soufre, mais aussi sur les divers oxydes de l'azote (généralement désignés par NO_x) provenant des combustions à l'air.

.../...

40 % des oxydes d'azote sont dus aux moteurs à combustion interne, 41 % aux chaudières industrielles, 8 % au chauffage domestique et 11 % ont pour responsables les industries pétrolières et la fabrication de l'acide nitrique (3).

Il est bien établi par les médecins, que les oxydes d'azote sont des composés particulièrement dangereux pour la santé de l'homme. Le peroxyde (NO_2) a une action irritante sur les muqueuses, les yeux, les poumons et provoque des lésions irréversibles du système cardio-vasculaire. Son seuil de danger grave se situe au-dessous de 1 à 2 PPM volume (4).

Le monoxyde (NO) est susceptible de donner avec l'hémoglobine du sang, des complexes qui sont beaucoup plus stables que l'oxyhémoglobine. En réalité, il semblerait que le complexe NO-hémoglobine soit assez rapidement détruit dans l'organisme, mais avec dégradation de l'hémoglobine elle-même (5).

En toute rigueur, la transformation des oxydes d'azote en composés nitriques est réalisée à une échelle importante par les phénomènes météorologiques naturels. Malheureusement, avant d'arriver au stade final où le polluant peut être considéré, toute proportion gardée, comme moins nocif, des interactions peuvent se produire avec d'autres polluants et multiplier leurs effets. Ainsi les oxydes d'azote se combinent aux hydrocarbures oléfiniques pour donner des composés de haute toxicité tels les nitro oléfines, le nitrate de peracétyle ou PAN, qui outre son action irritante sur les yeux, est extrêmement toxique pour les plantes (6).

Nous n'entrerons pas plus loin dans les détails de formation de ces composés, nous nous bornerons à examiner NO en tant que polluant et, dans l'étude qui va suivre, nous proposons d'étudier le dosage des oxydes d'azote dans un domaine de concentrations allant de 100 à 2000 PPM volume voire 3000 en choisissant pour cela, une méthode colorimétrique en continu.

.../...

Nous examinerons d'abord les autres méthodes connues par la littérature, puis nous développerons celle que nous avons plus particulièrement étudiée et nous l'espérons améliorée, enfin nous évoquerons les possibilités d'utiliser ces méthodes non plus seulement en analyse, mais comme moyen d'accès à la mise au point de système d'épuration des effluents gazeux ou liquides.

.../...

(1) Professeur H. MOUREU : Le problème de la pollution atmosphérique. Chimie et industrie - Génie chimique - Vol 99- N° 11 (Juin 1968).

(2) Professeur P. CHOVIN : Les gaz d'échappement des véhicules automobiles polluent-ils l'Atmosphère - Arts et Manufactures (Mars 1968).

(3) DUMON : Les oxydes d'azote polluants de l'Avenir - L'industrie en Europe - 1972 - page 9.

(4) Toxicity of the oxides of nitrogen - Industrial Hygiene and occupational Medicine - Pages 409 à 433.

(5) La pollution : un problème pour adultes réalistes - informations chimie N° 124 - Octobre 1973.

(6) WASSERBERGER - JACK - RADOMSKI - DEICHMAUN - Nitro-olefins combustion products of hydrocarbon Industrial Medicine 39 - 5 - (1970).

.../...

CHAPITRE I

PROCEDES DE DOSAGE DES OXYDES D'AZOTE

La mesure des oxydes d'azote, que ce soit à l'échappement des véhicules automobiles, ou dans tous autres effluents gazeux, doit être sélective au regard des teneurs élevées en gaz carbonique, oxyde de carbone, anhydride sulfureux, que l'on peut rencontrer dans ces effluents.

Présentement, les principales méthodes utilisées pour la détection des oxydes d'azote, sont les suivantes :

La coulométrie (1)

La méthode coulométrique utilise la réaction avec l'iodure de potassium suivant l'équation :

$$NO_2 + 2\ H^+ + 2\ I^- \longrightarrow NO + H_2O + I_2$$

Avantages : sensibilité, reproductibilité, régénération du réactif.

Inconvénients : manque de spécificité, de nombreuses substances oxydantes (ozone, halogènes) ou réductrices (SO_2 - SH_2) pouvant interférer.

La polarographie (1) (2)

C'est une variante de la coulométrie, à la différence, que dans cette méthode, le film d'électrolyte recouvrant l'électrode de mesure, est séparé du gaz à analyser par une membrane semi-perméable. La mesure est très sensible (quelques PPb de NO). L'oxyde de carbone, ayant un potentiel d'oxydo-réduction proche de celui du monoxyde d'azote, interfère.

Spectrophotométrie infra-rouge (1) (2)

Très utilisée en chimie organique, cette méthode, basée sur la résonnance des diverses molécules chimiques pour des fréquences déterminées du rayonnement d'excitation, convient surtout aux fortes teneurs en monoxyde d'azote. Les interférences pouvant se produire avec la vapeur d'eau, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique ont pu être éliminées par l'emploi de lasers infra-rouge (Laser à iode pour NO (5,5 μ) - Laser à néon pour NO_2 (17,1 μ).

.../...

Spectrophotométrie ultra-violet (1) (2) (3) (4)

Cette méthode permet de mesurer NO transformé en NO_2, elle est peu spécifique, la vapeur d'eau interfère et il est nécessaire de sécher le gaz à analyser.

Interfèrent aussi : SO_2, SH_2, CS_2, C_6H_6, HCHO.

Le gaz à analyser est introduit dans la chambre d'analyse après l'oxydation de NO en NO_2 ; NO_2 absorbe aux environs de 0,39 μ . On emploie, comme source de lumière, une lampe à Tungstène ou à vapeur de mercure, suivie d'un filtre optique sélectionnant la bonne longueur d'onde. Le récepteur est un photo-tube à vide.

Spectrométrie de Masse (1) (2) (5) (6)

Dans cette méthode, seul NO_2 possède un pic de masse spécifique, NO est obtenu par différence avec NO_2 sur un pic commun aux deux spectres, aussi, elle ne peut être applicable que pour de hautes teneurs en NO et faible en NO_2 (gaz d'échappement des véhicules automobiles).

Chimiluminescence (1) (2) (7) (8) (9) (10) (11)

Cette méthode d'analyse est basée sur le fait que lors de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote par l'ozone, il y a formation de péroxyde d'azote à l'état excité et émisssion de lumière. La réaction peut s'écrire globalement :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$$

Le gaz à analyser contenant NO est introduit directement dans la chambre de réaction avec l'ozone produit dans un ozoneur à partir de l'oxygène pur. Un vide de quelques millimètres de mercure règne dans la chambre de réaction pour limiter l'absorption des photons émis par les molécules environnantes. L'énergie lumineuse produite par l'oxydation de NO est filtrée afin d'éliminer les interférences de l'anhydride sulfureux, de l'oxyde de carbone et

.../...

et de certains hydrocarbures (Alcynes et Alcènes) qui produisent également une luminescence. Un tube photomultiplicateur, placé derrière le filtre, détecte et amplifie le signal émis qui, sous certaines conditions, est linéaire en fonction de la concentration en monoxyde d'azote. La linéarité de la réponse a permis l'emploi de gammes de sensibilité de 0,01 jusqu'à 10 000 PPM volume de NO à pleine échelle.

La mesure de NO_2 est obtenue en faisant passer le gaz à analyser à travers un four vers 600°C de façon à dissocier NO_2 suivant la réaction :

$$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2.$$

On obtient donc la somme totale NO initial + NO provenant de NO_2 = NO_x. Pour obtenir NO_2, il faut faire la différence entre NO_x et la teneur initiale en NO.

La mesure portant sur le monoxyde d'azote seul, est très précise et ne subit pratiquement aucune interférence. Par contre, si la mesure porte sur la somme NO + NO_2, le four convertisseur ne réduit pas toujours NO_2 en NO, dans sa totalité, mais seulement une proportion de l'ordre de 80 %, variant avec la température du four.

De plus, il y a interférence des autres polluants comme NH_3 - CNH. Des expériences ont montré que le taux de transformation en NO est de 1 pour NH_3 et de 0,3 environ pour CNH (2) (17) (18). Le four convertisseur, en acier inoxydable avec des sites actifs qui adsorbent l'oxygène, doit être régénéré périodiquement. Les interférences citées ci-dessus peuvent être éliminées par l'emploi d'un four convertisseur au Molybdène.

Nous citerons aussi les méthodes chromatographiques (12) (13) (14) (15) gaz solide et gaz liquide pour la détection des oxydes de l'azote, ainsi que la conductimétrie que nous avons employée pour la vérification des mélanges NO - N_2 et NO_2 - N_2, (NO était oxydé par un excès d'ozone à l'état de N_2O_5 dans un petit réacteur en verre placé juste avant le circuit d'analyse), l'étalonnage de l'unité analytique étant réalisé à l'aide de solution d'acide nitrique de normalité connue. En revanche, le manque de sélectivité rend délicate

.../...

l'utilisation de cette méthode pour le contrôle de la pollution de l'air, mis à part les effluents gazeux de fabrication d'acide nitrique.

Enfin, les mesures de NO_x ont été effectuées à l'aide d'une méthode de spectroscopie opto-acoustique (16) qui utilise une radiation IR transformée en signal acoustique.

.../...

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. CHARPENET et R. PONSONNET.
Méthodes d'analyse des oxydes d'azote contenus dans les gaz d'échappement des Moteurs Diésel et des Moteurs à Gaz à allumage commandé. Analusis vol 2 - N° 5 - Mai 1973.

(2) F. GOURDON
Mesure des oxydes d'azote par chimiluminescence,
Nuisances et environnement - N° 26 - Décembre 1973.

(3) A.P. ALTS HULLER et A.F. WARTBURG
Ultraviolet determination of nitrogen dioxide as nitrite ion - Anal. chem Février 1960.

(4) SING H, SAWYER, STARKMAN
Rapid continous determination of nitric oxide concentration in exhaust gases.
Journal of air Pollution Control association 18, 102, 1968.

(5) J. MAHENC - R. BES
Analyse chimique et isotopique des composés oxygénés de l'azote par spectrométrie de masse - Revue du G.A.M.S. 3 - 1972 - 1968.

(6) Analyse des mélanges gazeux à base d'oxydes d'azote par spectrométrie de masse.
J. TRANCHANT et M. MOREAU - septembre 1959.

(7) E.J. BOWEN
Luminescence in chemistry - Edited by D. Van Nostrand Company LTD LONDON.

(8) P.N CLOUGH - B.H. TRUSH
Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone. Dept of Physical chemistry University of Cambridge 1966.

(9) J,C GREAVES - D. GARVIN
J. Chem. Physic. 30 - 348 - 1959.

.../...

(10) FONTIJN, RONGO SABADELL
Homogeneous chemiluminescent measurement of nitric oxide
Anal. chem 1970.

(11) CLYNE, TRUSH and WAYNE.
Kinetics of thes chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone.
Trans faraday Soc 1964.

(12) A. LAWSON - G.Mc ADLE
Determination of nitrogens oxides in air.
Journal of chromatographic Science 8 - 731 - 1970.

(13) M. E MORRISON - R G RINKER - WH CORCORAN.
Quantitative determination of parts per million quantities of nitrogen dioxide in nitrogen and oxygene by Electron capture detection in gas chromatography.
Anal. chem 36 - 1964.

(14) C.W QUINIAU - J R. KITTREL
Sub ambiant gas chromatographic analysis for nitric oxide
Journal of chromatographic Science 10, 1972.

(15) S.A. GREENE and H. PUST
Determination of nitrogene dioxide by Gas-solid chromatography
Anal. chem. Juin 1958.

(16) L.B KREUZER et C K N PATEL
Nitric oxide air Pollution : Detection by optoacoustic Spectrocopy - Bell Laboratories information and publication Division.

(17) H. JAMES
Etude cinétique de la combustion du cyanogène
Revue I.F.P XII, 1241, 1957 et XIII, 83, 1958.

(18) DE SOETE
First american flame days, 6-7 sept. 1972.

CHAPITRE II

OXYDATION DU MONOXYDE D'AZOTE

1 - Fabrication de l'acide Nitrique

2 - Autres réactions d'oxydation

3 - Utilisation de l'ozone

Le dosage colorimétrique du monoxyde d'azote NO, que nous développerons par la suite, ne peut se faire que sous sa forme oxydée NO_2 ou péroxyde d'azote. Or, l'oxydation de NO en NO_2, en vue de son dosage, est une opération difficile qui nécessite une étude précise.

Nous allons tout d'abord examiner cette opération sous l'angle industriel, en prenant pour exemple la fabrication de l'acide nitrique par l'oxydation du NO produit par la combustion catalytique de l'ammoniac.

1 - Fabrication de l'acide nitrique

L'oxydation du monoxyde d'azote par l'oxygène de l'air et sa transformation en acide nitrique, se font selon les équations globales suivantes :

(1) $2NO + O_2 = 2NO_2$ $\quad \Delta H = -27,1$ Kcal

(2) $3NO_2 + H_2O = \underbrace{2NO_3H}_{\text{liquide 100\%}} + NO$ $\quad \Delta H = -17,2$ Kcal

L'équation (1) a été étudiée par LUNGE et BERL (1) et reprise plus tard par BODENSTEIN (1), et il a été démontré que, la réaction d'oxydation étant exothermique, l'augmentation de la température déplace l'équilibre de la réaction vers la gauche de l'équation et que la vitesse de réaction diminue. En fait, la formation d'acide nitrique au départ du monoxyde d'azote, est supposée se faire d'après le schéma réactionnel suivant :

(3) $2NO \longrightarrow N_2O_2$

(4) $N_2O_2 + O_2 \longrightarrow N_2O_4$

(5) $N_2O_4 + H_2O \longrightarrow NO_3H + NO_2H$

(6) $3NO_2H \longrightarrow NO_3H + 2NO + H_2O$

.../...

Les réactions (3) et (4) sont des réactions homogènes qui ont lieu en phase gazeuse avec une vitesse relativement faible, elles influencent donc la vitesse de formation de l'acide nitrique. La formation de N_2O_2 à partir du monoxyde d'azote est contrariée par l'augmentation de la température, ce qui retarde tout l'ensemble de la réaction.

Les réactions (5) et (6) ont lieu à l'interface gaz liquide, leurs vitesses sont donc fonction de la grandeur de cette interface, c'est-à-dire de la dimension des surfaces de contact entre le gaz et le liquide.

Les conditions que l'on doit donc respecter pour l'exécution pratique de l'ensemble de ces réactions sont les suivantes :

Il faut évacuer la quantité de chaleur libéré par les réactions (1) et (2), la condensation de l'eau résultant de la combustion de l'ammoniac et la réfrigération des gaz ; il faut aussi que les gaz et le liquide participant à la réaction soient mélangés le plus intimement possible. Pour les réactions en phase gazeuse (3) et (4), il est nécessaire de disposer d'un volume suffisant, d'autant plus que, au moment de la formation des dernières fractions d'acide nitrique, il se forme toujours du monoxyde d'azote d'après les réactions :

$$2NO_3H + NO \longrightarrow 3NO_2 + H_2O$$

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow NO_3H + NO_2H$$

$$3NO_2H \longrightarrow NO_3H + 2NO + H_2O$$

Le monoxyde d'azote reformé doit être à nouveau oxydé.

FAUSER (1) a établi que, du fait de l'exothermicité des réactions (1) et (2) et de leur diminution de volume, un abaissement de la température et une augmentation de la pression, favoriseront l'oxydation du monoxyde d'azote en acide nitrique, terme final des réactions ci-dessus décrites. Une diminution de température de 30 à 0°C réduit de moitié la durée de réaction nécessaire pour la

.../...

transformation à 95 % du monoxyde d'azote en acide nitrique. D'autre part, à 30°C, une augmentation de la pression de 1 à 1,8 Atmosphère abaisse la durée de réaction de 300 à 80 secondes.

Si le travail sous pression est défavorable à l'oxydation de l'ammoniac en NO, il ne l'est pas à la formation de l'acide nitrique qui fait suite. On a donc avantage à effectuer la combustion catalytique de l'ammoniac à la pression atmosphérique, et la préparation de l'acide nitrique sous pression (des installations industrielles fonctionnent suivant ce principe).

2 - Autres réactions d'oxydation

Par opposition à la préparation de l'acide nitrique, il s'agit là d'oxyder NO en NO_2 à une faible pression partielle du premier nommé. Dans ces conditions, la cinétique d'oxydation par l'oxygène se trouvant fortement ralentie, il nous faut donc utiliser des oxydants qui peuvent fournir l'oxygène nécessaire, sous une forme plus active. Divers oxydants ont été proposés ; parmi ceux-ci, nous citerons :

- Le permanganate de potassium (Mno_4K) en milieu sulfurique ou phosphorique (2).
- Le bichromate de potassium ($Cr_2\ O_7\ K_2$) en milieu sulfurique, déposé sur des filtres en fibre de verre (peut aussi servir en solution) (3) (4).
- L'anhydride chromique (CrO_3) en solution ou sous sa forme cristallisée (5).
- L'ozone (6).

Dans tous les cas, les oxydants employés sous forme liquide donnent lieu à des rétentions importantes du NO_2 formé au niveau de la solution oxydante.

L'utilisation de l'anhydride chromique cristallisé semblerait donner de meilleurs résultats, mais l'oxydation de NO en NO_2 n'est effective que quand la teneur en humidité de l'oxydant se trouve

.../...

constante et suffisante. On constate en effet, que l'anhydride chromique anhydre n'a aucun pouvoir oxydant sur NO. Artificiellement, on peut réaliser cette "humidification" en introduisant dans le gaz à analyser sec, un débit connu et constant d'oxygène pur, préalablement saturé de vapeur d'eau. Si cette technique donne des résultats acceptables pour des teneurs comprises entre 0,001 et 10 PPM volume de NO, il n'en est pas de même quand on opère sur des teneurs plus élevées (100 PPM volume et plus); il est difficile alors de réaliser l'apport de vapeur d'eau nécessaire à l'oxydation complète de NO en NO_2, sans entraîner une condensation d'eau au niveau de l'oxydant, phénomène qui entraîne inévitablement une rétention du NO_2 formé.

3 - Utilisation de l'ozone

L'oxydation du monoxyde d'azote peut aussi être obtenue par l'action de l'ozone, suivant la réaction globale :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

Cette réaction extrêmement rapide ne présente pas les inconvénients des oxydants que nous avons énumérés plus haut, car elle s'effectue en phase gazeuse. Cependant, cette méthode d'oxydation, si séduisante soit-elle, possède quand même des défauts. Il faudrait, comme nous allons le voir par la suite, ajuster la quantité d'ozone nécessaire à l'obtention de NO_2 en fonction de la teneur en NO du gaz à analyser. Malheureusement, dans les cas de pollution à l'émission une telle pratique est impossible.

En reprenant point par point ce mode d'oxydation de NO, nous allons examiner ce qui peut se produire.

a) NO se trouve en excès par rapport à l'ozone :

Nous n'aurons alors qu'une partie de NO_2 qui sera formée, ce qui peut donner lieu à la réaction suivante :

$$NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3$$

.../...

L'anhydride azoteux N_2O_3 sous sa forme gazeuse, est en fait un mélange de monoxyde et de peroxyde d'azote partiellement combinés, la proportion de peroxyde polymérisé y est faible, il est donc très fortement dissocié à l'état gazeux, et il faudrait, pour empêcher ce phénomène, éviter la présence de toute trace de vapeur d'eau dans la phase gazeuse.

WOURTZEL (7) put déterminer la fraction présente d'anhydride qui assure l'équilibre :

$$NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3$$

quand on connait le degré de polymérisation du peroxyde.

A 25°C la constante :

$$Kp = \frac{pN_2O_3}{pNO_2 \times pNO}$$

est égale à 0,8 ou $0{,}9.10^{-3}$ et sous des pressions de 180-190 mm de mercure, 2,5 % du mélange stoéchiométrique NO_2 + NO sont formés de N_2O_3 non dissocié.

ABEL et PROISL (8) effectuèrent des mesures entre 8 et 35°C, en reprenant l'équation d'équilibre :

$$NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3 + Q \text{ cal}$$

On a encore : $Kp = \frac{p N_2O_3}{p NO_2 \times p NO}$

et à 8,13°C Kp = 1,788

à 34,8°C Kp = 0,388

avec la pression atmosphérique pour unité.

VEROEK et DANIELS (9) admettent que :

Kp = fonction linéaire décroissante de la teneur initiale en N_2O_3 à chaque température.

.../...

Si on rapporte la formation de N_2O_3 au polymère de NO_2, c'est-à-dire N_2O_4, on écrira :

$$N_2O_4 + 2NO \rightleftarrows 2N_2O_3 + Q' \text{ cal}$$

$$K'p = \frac{p^2 N_2O_3}{p^2 NO \times pN_2O_4}$$

K'p prend alors les valeurs :

à 8,13 °C K'p = 0,1174
à 34,8 °C K'p = 0,0455.

Les chaleurs de réaction calculées, on peut, par extrapolation, déterminer pour le mélange stoéchiométrique NO_2 + NO, la fraction N_2O_3 pouvant subsister sans dissociation.

La littérature (10) nous donne les chiffres suivants :

Pression en atmosphère du mélange NO_2 + NO	N_2O_3 non dissocié t = 0°C	N_2O_3 non dissocié t = 25°C
0,01	1,2 %	0,35 %
0,05	3,6 %	1,40 %
0,1	5,5 %	2,40 %
0,2	8,0 %	4,00 %
0,4	11,3 %	6,30 %
0,8	15,6 %	9,30 %

Nous voyons que, dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire le dosage de NO transformé en NO_2 dans des gammes de concentrations comprises entre 100 et 3000 PPM volume, la proportion de N_2O_3 formée à l'équilibre sera nécessairement très faible et ne peut, dans l'évaluation la plus optimiste, dépasser 0,35 % vers 20 - 25°C (température à laquelle nous travaillons) du total des oxydes d'azote en présence.

.../...

Nous verrons au chapitre IV qu'il est possible d'utiliser une méthode colorimétrie, pour le dosage de NO_2, par l'intermédiaire d'une nitrosation.

Cette réaction de nitrosation implique le passage des oxydes d'azote par l'état d'acide nitreux NO_2H. On peut admettre que l'acide nitreux apparait par les réactions suivantes :

$$(1) \quad NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3$$

$$(2) \quad N_2O_3 + H_2O \rightarrow NO_2H$$

En réalité, à la température ambiante, l'équilibre de la réaction (1) est fortement déplacé vers la gauche, ce qui entrainera un dosage par défaut, que l'on constate expérimentalement.

b) NO se trouve en défaut par rapport à l'ozone

Dans ce cas, la réaction :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

se compliquera et nous aurons :

$$2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2 \quad (11)\ (12)\ (13)\ (14)\ (15)$$

On peut même obtenir en mélange stoéchiométrique, $2\ NO + 3\ O_3 \longrightarrow N_2O_5 + 3O_2$, une transformation pratiquement totale à l'état d'anhydride azotique N_2O_5, la colorimétrie n'est alors plus possible, car NO_3H, produit d'hydrolyse de N_2O_5 suivant la réaction :

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2NO_3H$$

n'assurera pas la nitrosation de l'antipyrine contenu dans le réactif.

On pourrait, en revanche, bénéficier de la formation de NO_3H pour l'utilisation d'une méthode conductimétrique, en particulier pour en faciliter l'étalonnage grâce à l'emploi de solutions d'acide nitrique de normalités connues. Nous avons à titre d'essai, vérifié cette possibilité. Nos expériences ont été concluantes.

.../...

Pour l'analyse colorimétrique du monoxyde d'azote contenu dans les effluents gazeux, les essais menés sur l'oxydation de NO en NO_2 par l'ozone, nous ont conduits à utiliser le plus petit générateur d'ozone à notre disposition (Lampe UV de 60 mm de longueur d'émission) et un temps de séjour relativement court de l'oxygène dans la zone irradiée. Ainsi, l'adjonction de 20 l/h d'oxygène ozonisé pour 10 l/h de gaz à analyser, nous a semblé le meilleur débit pour assurer une oxydation correcte de NO dans les fortes teneurs (2000 à 2500 PPM volume) sans provoquer une disparition totale du signal dans la zone des 100 PPM volume.

.../...

BIBLIOGRAPHIE

(1) WINNACKER et KUCHLER
Traité de chimie appliquée - Technologie Minérale -
2e partie - page 323 et 324.

(2) H. HOLLINGS - Inst. gaz Engrs comm. N° 154 (1937).

(3) DL RIPLEY int. J Air Water pollution - 8-455-463 (1964).

(4) D. WILSON - Stanley L KOPSZINSKI APCA - 18 - N°3 (mars 1968).

(5) P. BOURBON - J. ALARY - J. ESCLASSAN - F. ALENGRIN
Technique manuelle de détermination de NO et NO_2 à l'émission
information chimie N° 105 (février 1972).

(6) Paul PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale
Tome X - page 323.

(7) WOURTZEL - Comptes-rendus des séances de l'académie des Sciences
170 - 109 (1920).

(8) ABEL et PROISL Zeitschrift Elektrochemie 35 - 712 (1929).

(9) VEROEK et DANIELS - Journal of the american chemical society
53 - 1250 - (1931).

(10) Paul PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale -
Tome X page 406.

(11) HELBIG - Accademia Nazionale dei lincei.
(5) - 11 - II - 311 (1902) - et Zeitschrift Elektrochemie
12 - 550 - (1906).

(12) FOERSTER - KOCH
Zeitschrift Fur angewandete chemie 21 - 2161 - 2209 -(1908).

(13) PINKUS - DE SCHULTHESS - Journal de chimie physique 18 - 306-(1920)
et Helvetica chimica Acta 4 - 288 - (1921).

(14) DANIELS - WULFF - KARRER
Journal of the america chemical society 44 - 2398-2402 (1922).

(15) ANDEREGG et collaborateurs.
Journal of the american chemical society 39 - 2581 (1917)
et 43 - 967 (1921)

CHAPITRE III

NITROSATION DE L'ANTIPYRINE ET COLORIMETRIE DE NO_2

1 - Nitrosation de l'antipyrine en milieu acide.

1.1 - Essais avec des acides minéraux.

1.2 - Essais avec un acide organique : l'acide acétique.

1.2.1 - Influence de la concentration d'Antipyrine dans le réactif.

1.2.2 - Influence de la concentration d'acide acétique dans le réactif.

1.3 - Composition finale du réactif.

2 - Conditions opératoires pour la photocolorimétrie du peroxyde d'azote.

Nous avons vu, au chapitre précédent, que sous certaines conditions, il était possible d'oxyder NO par l'ozone pour obtenir NO_2 qui, par hydrolyse, aboutira à la formation de NO_2H et donc à la possibilité d'une action sur un réactif choisi.

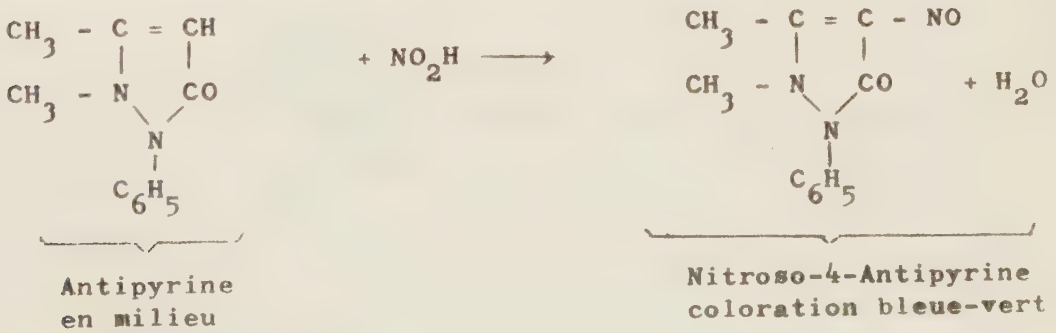
Nous avons pensé à utiliser ces diverses réactions, ainsi qu'un réactif susceptible de se colorer par nitrosation, pour définir une méthode d'analyse par colorimétrie.

De nombreux réactifs sont utilisés pour le dosage de NO_2 (références Bibliographiques de 1 à 16). Dans la majorité des cas, la réaction est basée sur une diazotation suivie d'une copulation (Ex : Diazotation de l'acide sulfanilique et copulation avec ∝ Naphtylamine (Griess) ou NN' naphtyléthylenedamine dichlorhydrate (Saltzman), qui conduit à la formation d'une substance fortement colorée. Leurs qualités essentielles résident en une très grande sensibilité, mais celle-ci n'est plus nécessaire quand il s'agit de doser les oxydes de l'azote à l'émission, c'est-à-dire : échappement des véhicules automobiles, fumées de centrales thermiques, gaz résiduaires de la fabrication de l'acide nitrique, où la concentration en NO_x peut atteindre et même dépasser 2000 PPM volume. Pour pallier cet inconvénient, la détermination quantitative de NO_x ne peut être effectuée que sur de très petits volumes d'où cause d'erreur importante (16bis).

La méthode que nous allons étudier est basée sur la réaction de nitrosation de l'antipyrine (17).

1 - Nitrosation de l'Antipyrine

Cette réaction peut être formulée comme suit :



Antipyrine en milieu acide

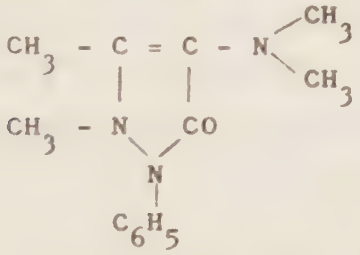
Nitroso-4-Antipyrine coloration bleue-vert

.../...

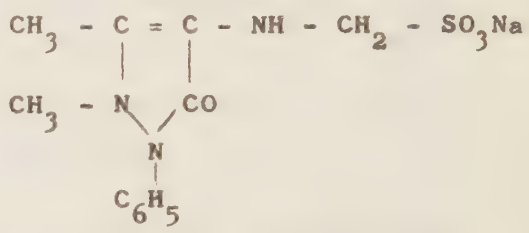
En tant que moyen de dosage de NO converti en NO_2, il y a peu de données sur cette réaction ; par contre, elle est connue comme moyen d'accès à certains produits pharmaceutiques.

Proposé comme analgésique et antipyrétique (Knorr 1884), l'Antipyrine ou Phenyl-1-Dimethyl-2-3- Pyrazolone 5 est préparé par condensation du méthyl-phényl-hydrazine sur l'ester acétylacétique (18).

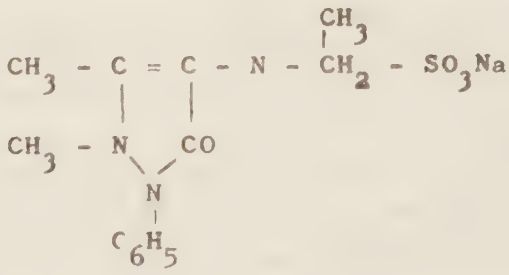
L'élaboration des produits à usage médical, à partir de l'antipyrine, se fait toujours par l'intermédiaire du nitroso-4-Antipyrine. Sans entrer plus loin dans les détails, nous citerons pour mémoire les principaux dérivés commercialisés, plus actifs et moins toxiques que l'Antipyrine (19).



PYRAMIDON ou
Diméthyl-2-3-Phényl-1
Diméthylamino-4-Pyrazolone-5



MELUBRINE ou
Diméthyl-2-3-Phényl-1
Aminométhyl- sulfonate de sodium4
pyrazolone-5.



NOVALGINE ou
Diméthyl-2-3 Phényl-1
(N méthyl- N méthyl sulfonate de sodium) 4
Pyrazolone 5

.../...

1.1 - Essais avec des acides minéraux

La réaction de nitrosation de l'antipyrine s'effectuant en milieu acide, il est important tout d'abord, de déterminer quel est l'acide que nous allons pouvoir utiliser pour la préparation du réactif.

Pour cela, nous partirons d'une concentration d'antipyrine identique pour tous les essais : 10 grammes par litre.

Les acides que nous avons essayés sont : l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, en nous limitant aux solutions décinormales. Nous cherchions surtout à vérifier si la présence d'un acide fort engendrait une dégradation du réactif par modification plus ou moins destructive de la substance, essentiellement organique qu'est le composant de ce réactif.

Premier essai : 10 grammes d'Antipyrine dissout dans un litre d'acide sulfurique décinormal.

A la température ambiante et à la lumière, le réactif se colore en jaune marron progressivement ; on peut suivre l'évolution de cette teinte parasite sur le photocolorimétrie, au bout d'une semaine, elle est devenue perceptible à l'oeil, au bout de quinze jours, nous considérons le réactif hors d'usage.

Deuxième essai : 10 grammes d'antipyrine dissout dans un litre d'acide chlorhydrique décinormal.

Nous arrivons aux mêmes constatations qu'avec l'acide sulfurique. Nous abondonnons donc l'utilisation des acides minéraux et nous allons examiner si l'emploi d'un acide organique peut être envisagé.

1.2 - Essai avec un acide organique

Pour cet essai, nous avons choisi l'acide acétique, qui nous semblait le mieux convenir, avec une composition de réactif suivante :

10 grammes d'antipyrine dissout dans un litre d'eau déminéralisée à 10,5 % en poids d'acide acétique.

.../...

Dans les mêmes conditions de stockage, au bout de quinze jours, le réactif est toujours incolore. Nous n'avons pas poursuivi les essais plus longtemps dans ce sens et nous avons opté pour un réactif en solution acétique.

1.2.1 - Influence de la concentration d'antipyrine

Nous avons voulu examiner si la concentration d'antipyrine dans le réactif influait sur la courbe d'étalonnage photocolorimétrique effectuée avec des solutions diluées, de titres connus, de nitrite de sodium.

En partant de solutions à 10,5 % en poids d'acide acétique, nous avons testé les quantités suivantes d'antipyrine :

5 - 10 - 15 - 20 grammes par litre de solution.

La mesure de la coloration bleue-vert, résultant de la nitrosation de l'antipyrine, a été effectuée à 6250 Å, longueur d'onde qui nous semblait convenir. Le tableau N° I nous donne les résultats obtenus en $\frac{I}{I_o}$ et la figure I l'allure des courbes tracées.

(Nitrite de Sodium) Correspondance en PPM volume de NO	Antipyrine 5g/l $\frac{I}{I_o}$	Antipyrine 10g/l $\frac{I}{I_o}$	Antipyrine 15g/l $\frac{I}{I_o}$	Antipyrine 20g/l $\frac{I}{I_o}$
150	88	83,5	81 - 82	79,5
300	78	70,5	66 - 67	64
600	61,5	51	44 - 45	41,5
900	48,5	37	30	27
1200	39	27,5	20,5	18
1800	26	15,5	9	8,5
2400	19	10	5	4,5

TABLEAU I

.../...

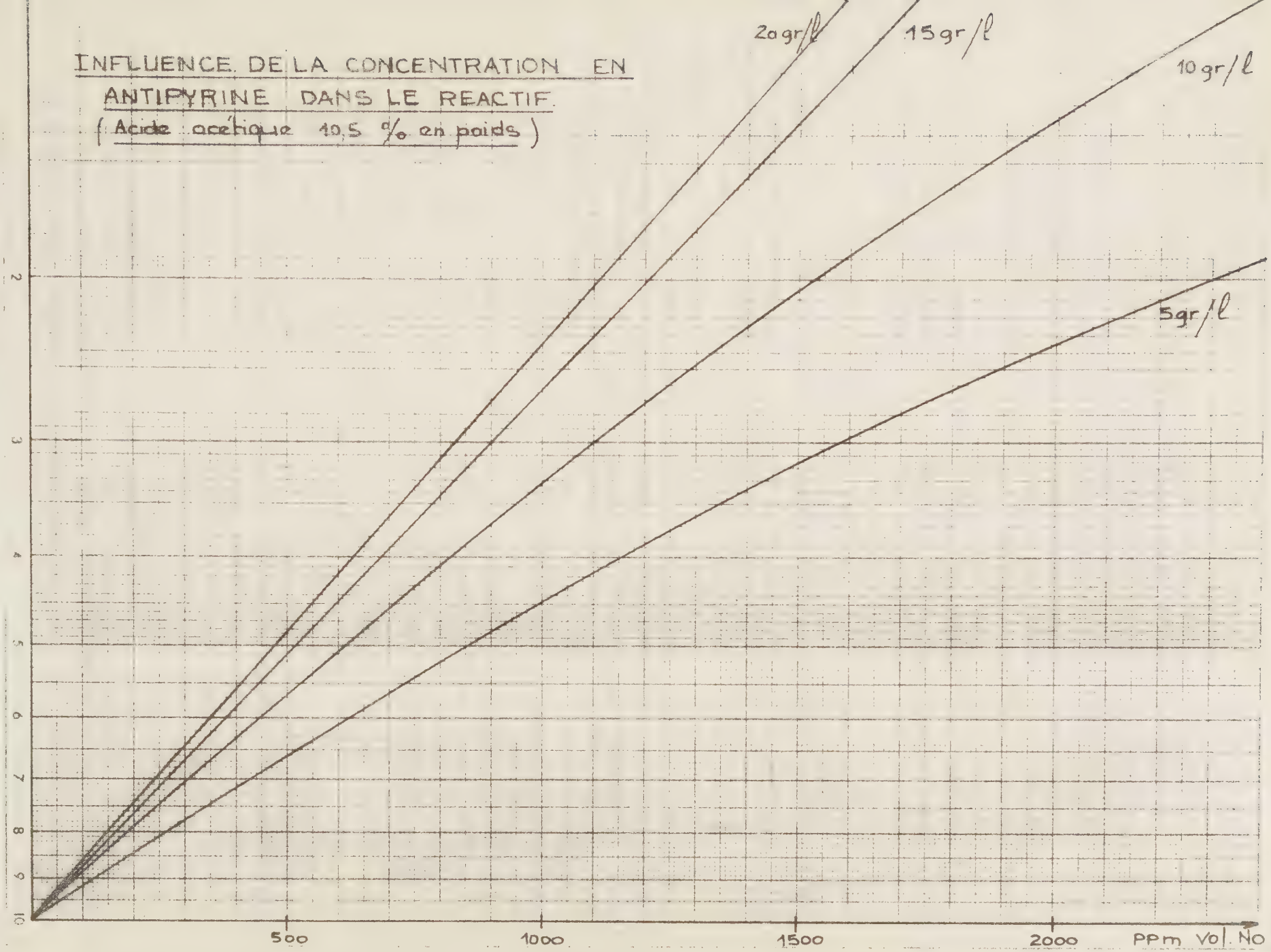

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ANTIPYRINE DANS LE REACTIF
(Acide acétique 10,5 % en poids)
20 gr/l
15 gr/l
10 gr/l
5 gr/l
500
1000
1500
2000
PPm Vol. NO

FIG 1 (III)

1.2.2 - Influence de la concentration d'acide acétique

Nous avons aussi examiné l'incidence que pouvait avoir la quantité d'acide acétique introduit dans le réactif à 10 g/l d'antipyrine. Les concentrations testées sont :

5,25 % - 10,5 % - 15,75 % en poids d'acide par litre de réactif.

Le tableau N° 2 nous donne les résultats obtenus en $\frac{I}{Io}$ et la figure N° 2 montre l'incidence de cette concentration sur l'allure des courbes obtenues.

La concentration idéale paraît être de 15,75 % en poids d'acide acétique, mais elle n'a pas été retenue pour la composition finale du réactif car elle provoquerait une corrosion prématurée des tubes en PVC équipant la pompe péristaltique.

(Nitrite de Sodium) correspondance en PPM volume NO	Acide acétique 5,35% en poids $\frac{I}{I_o}$	Acide acétique 10,5% en poids $\frac{I}{I_o}$	Acide acétique 15,75% en poids $\frac{I}{I_o}$
150	84	83,5	83
300	71	70,5	70
600	52	51	50,5
900	38,5	37	35,5
1200	30	27,5	26
1800	18	15,5	13
2400	13	10	7,5

TABLEAU 2

1.3 - Composition finale du réactif

Les vérifications que nous avons effectuées nous ont conduits à utiliser la formule de réactif suivante :

10 grammes d'antipyrine dissout dans un litre d'eau déminéralisée contenant 100 cm^3 d'acide acétique pur cristallisable (10,5 % en poids).

.../...

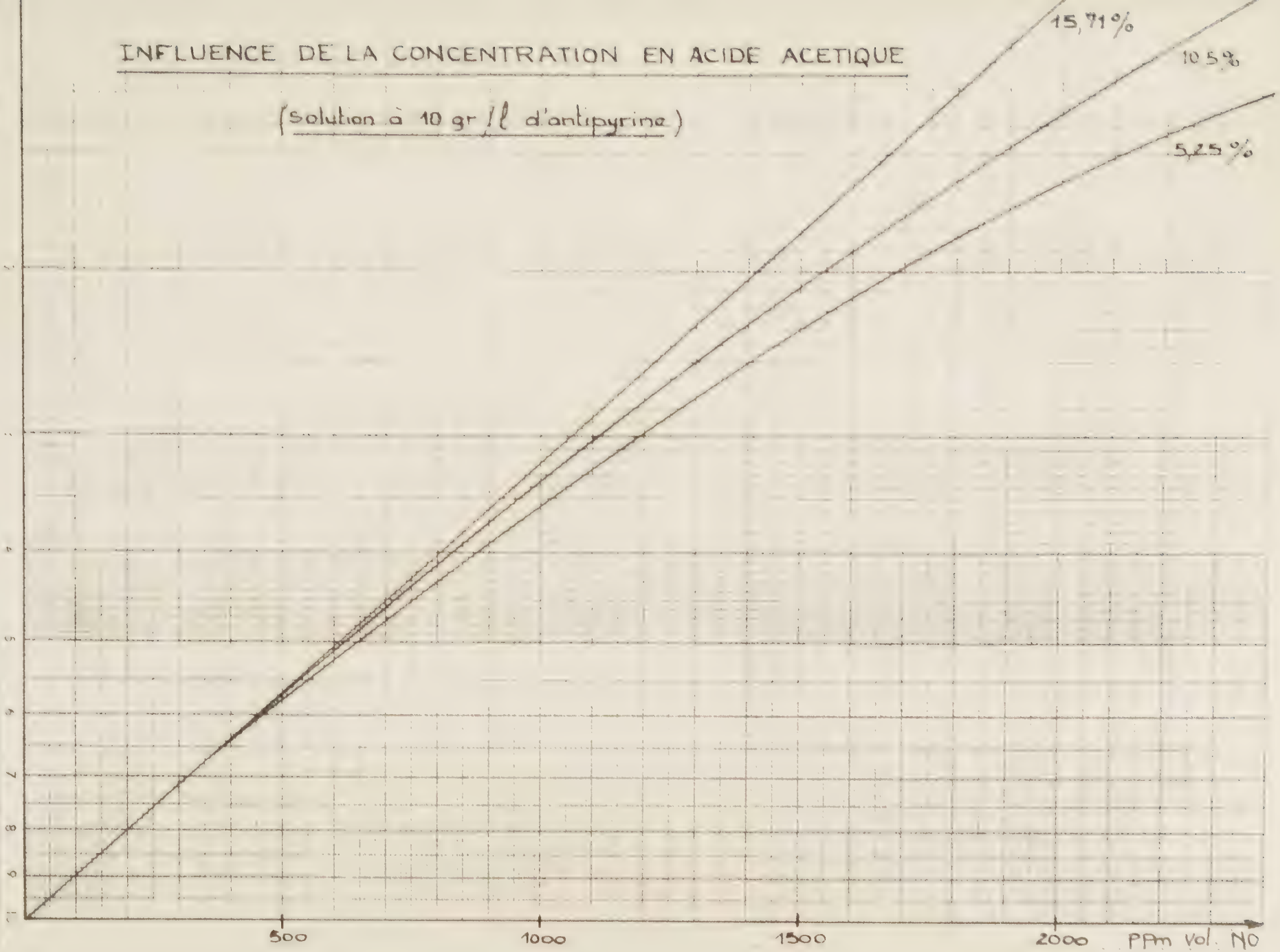

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ACETIQUE
(Solution à 10 gr /l d'antipyrine)
15,71 %
10,5 %
5,25 %
500
1000
1500
2000
PPm Vol. NO

Fig 2 (III)

2 - Conditions opératoires pour la photocolorimétrie de NO_2

Pour la mesure photocolorimétrique en continu, nous injectons dans le contact liquide gaz, par l'intermédiaire de la pompe péristaltique, 96 cm^3/h de réactif et 9,54 cm^3/h de solution diluée de nitrite de sodium ou d'eau par le tube d'étalonnage liquide, soit un total de 105,54 cm^3/h de liquide. Le débit de gaz à analyser est de 10 l/h, par le circuit d'oxydation nous injectons 20 l/h d'oxygène pur effluvé, la conception de notre montage nous obligeait à effectuer un balayage complémentaire avec 3 l/h d'azote pur, soit un débit total de gaz de 33 l/h. Ces conditions définies, nous avons effectué l'étalonnage de l'ensemble analytique et étudié la formation et la répartition de NO dans la combustion des mélanges gaz naturel, air et air suroxygéné et à l'échappement des véhicules automobiles.

.../...

BIBLIOGRAPHIE

(1) Clément DUVAL - Colorimétrie minérale - 1954 (Société d'éditions d'enseignement supérieur).

(2) Professeur P. CHOVIN
Pollution Atmosphérique et chimie analytique -
Bulletin de la Société Chimique de France - mai 1968
Pages 2198 et 2199.

(3) Paul PASCAL - Nouveau Traité de chimie minérale
Tome X - Pages 439 et 444.

(4) A.JOLLES - Zeitschrift fur analytische chemie 32-763 (1893).

(5) G.LUNGE - Zeitschrift fur angewandete chemie 2-666 (1889).

(6) F.FEIGL - Tüpfelanalyse 1960 - S 333.

(7) N.S. DROZDOV - A.K. ISKANDARJAN
Zeitschrift fur analytische chemie 158, 131 (1957)
(Kolorimetrische Messungen).

(8) B.LANGE - Kolorimetrische analyse.

(9) B.E.SALTZMAN - Colorimetric Microdetermination of nitrogen Dioxide in the Atmosphere.
Anal. chem. vol. 26, N° 12, Décembre 1954.

(10) S.YANAGISAWA - N.YAMATE - S.MITSUZAWA - M.MORI
Continuous determination of nitric oxide and nitrogen dioxide in the atmosphere,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 39,
2173 - 2178 - Octobre 1966.

(11) A.C.BRATTON - E.K.MARSHALL - J.BIOL. chem 128 - 537 (1939).

(12) M.B.JACOBS - Seymour HOCHEISER
Continuous Sampling and ultramicrodetermination of nitrogen dioxide in air. Anal. chem. vol. 30 - Mars 1958.

.../...

(13) B.E. SALTZMAN - A.L.MENDENHALL Jr.
Design parameters and performance of a miniaturized colorimetric recording air analyser Anal. chem., vol. 36 - Juin 1964.

(14) B.E.SALTZMAN
Modified nitrogen dioxide reagent for recording air analysers.
Anal. chem. Vol. 32 - Janvier 1960.

(15) G.NORWITZ
A colorimetric Method for the determination of oxides of nitrogen.
Analyst. Vol 91- Septembre 1966 - p. 553 - 558.

(16) M.P.SCHERBAK - T.A. SMITH.
A Colorimetric method for the determination of total oxides of nitrogen in cigarette Smoke
Analyst. vol. 95 - Novembre 1970 - p. 964 - 968.

(16bis) P.BOURBON - J.ALARY - J.ESCLASSAN - F.ALENGRIN.
Technique manuelle de détermination de NO et NO_2 à l'émission.
Information chimie N° 105 - Février 1972.

(17) C.SCHUYTEN - Chemisches Zentralblatt - 20 - 1896 - 722.

(18) A.WILLEMART et R.CHAUX -
Les grandes fonctions de la Chimie organique.

(19)(20) K.WINACKER et L.KUCHLER -
Traité de chimie organique - 4e partie - page 664-665.

CHAPITRE IV

METHODE ET MATERIEL PROPOSES

Méthode et appareillage proposés

Ayant opté pour une méthode d'analyse colorimétrique en continu, nous allons faire ici un descriptif complet du montage analytique que nous avons conçu.

Ce montage se compose des éléments suivants :

a) L'ensemble colorimètre automatique.
b) Le contact liquide gaz et la mesure des débits gazeux.

a) Le colorimètre automatique

Il se présente sous la forme d'un ensemble comprenant : le colorimètre lui-même, l'enregistreur, la pompe péristaltique et le transformateur stabiliseur de tension.

Le photocolorimètre est équipé d'une cuve tubulaire de 50 mm de trajet optique et de faible contenance, de deux cellules photoélectriques (Référence et mesure) et de deux filtres interférentiels dont la longueur d'onde correspond à la coloration fournie par la réaction du corps, que l'on veut doser, sur le réactif. Les deux cellules sont équilibrées entre elles au 100 % de lumière transmise. Côté mesure, quand le réactif circulant dans la cuve subit une modification de son état initial, avec apparition d'une teinte, il y a déséquilibre entre les deux cellules et la variation du signal est dirigée sur l'enregistreur.

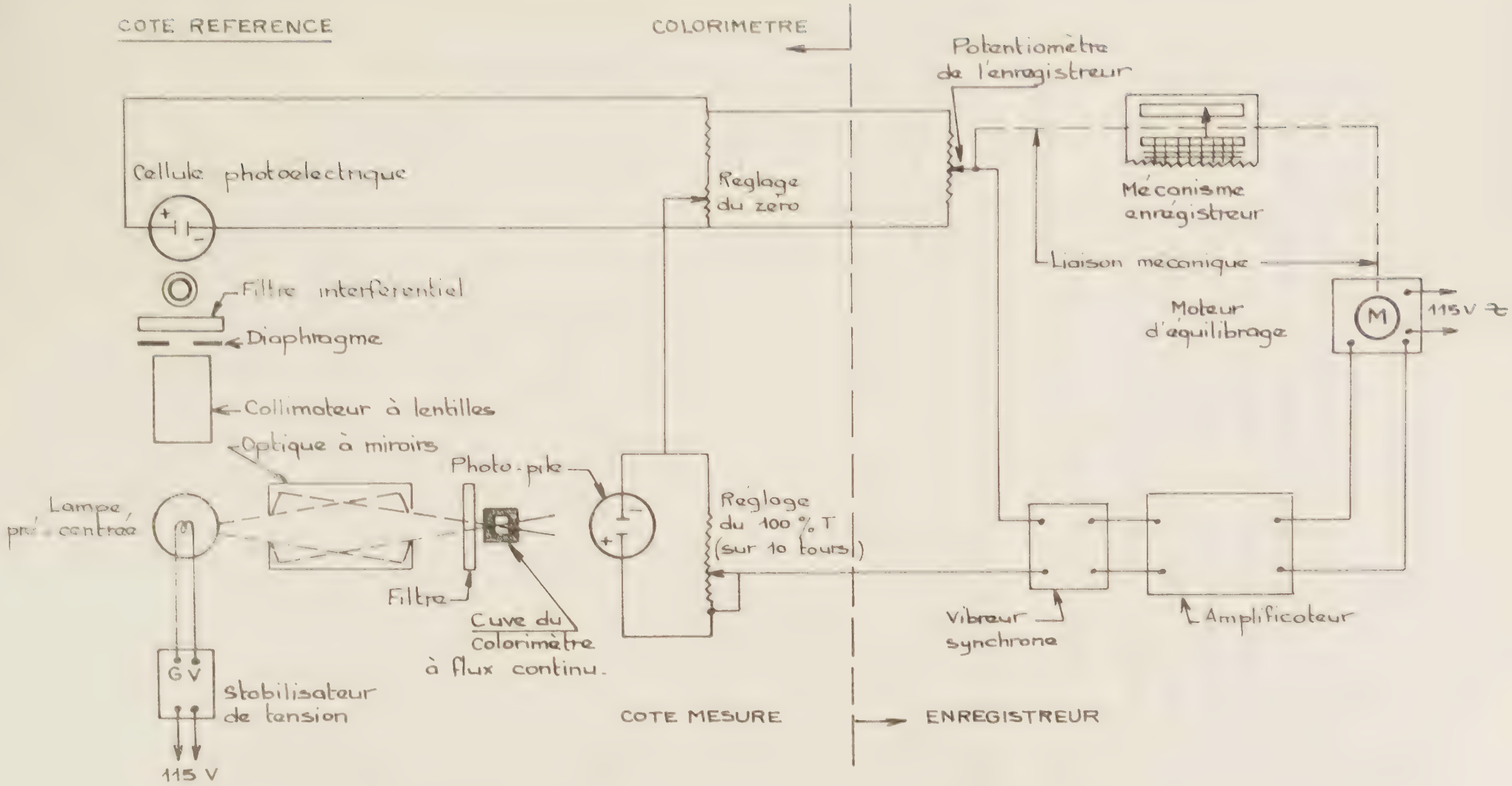
La figure 1 nous donne une vue schématique du raccordement électrique du photocolorimétre et de l'enregistreur.

La pompe péristaltique assure la régulation des débits du réactif liquide. Elle est raccordée au contact liquide gaz pour l'introduction du réactif et à la cuve du photocolorimètre pour le soutirage.

b) Le contact liquide gaz

Il se compose de trois serpentins en tube de verre de diamètre intérieur compris entre 2 et 3 mm et enroulé en hélice de diamètre total 30 mm. L'élongation de chaque serpentin

.../...



SCHEMAS OPTIQUE ET ELECTRIQUE

DE L'ENSEMBLE COLORIMETRE ET ENREGISTREUR

Fig 1 (IV)

est de 2,60 m ce qui représente, pour les trois serpentins disposés en série, une élongation totale de 7,80 m. Un séparateur de phase liquide-gaz termine le dispositif ; il a pour but de séparer le réactif après son introduction en tête de l'installation. Le gaz à analyser ainsi que l'oxygène ozonisé nécessaire à l'oxydation de NO en NO_2, introduit aussi en tête de l'installation, est aspiré à travers tout l'ensemble par l'intermédiaire d'une pompe placée derrière le séparateur de phase. Le temps de réponse de tout l'ensemble analytique est de l'ordre de dix minutes.

La mesure des différents débits gazeux est assurée par des rotamètres.

La figure 2 nous donne le schéma de raccordement de la pompe péristaltique avec le contact liquide gaz et la cuve du photocolorimètre ainsi que la distribution des différents débits gazeux, pour l'analyse et l'oxydation.

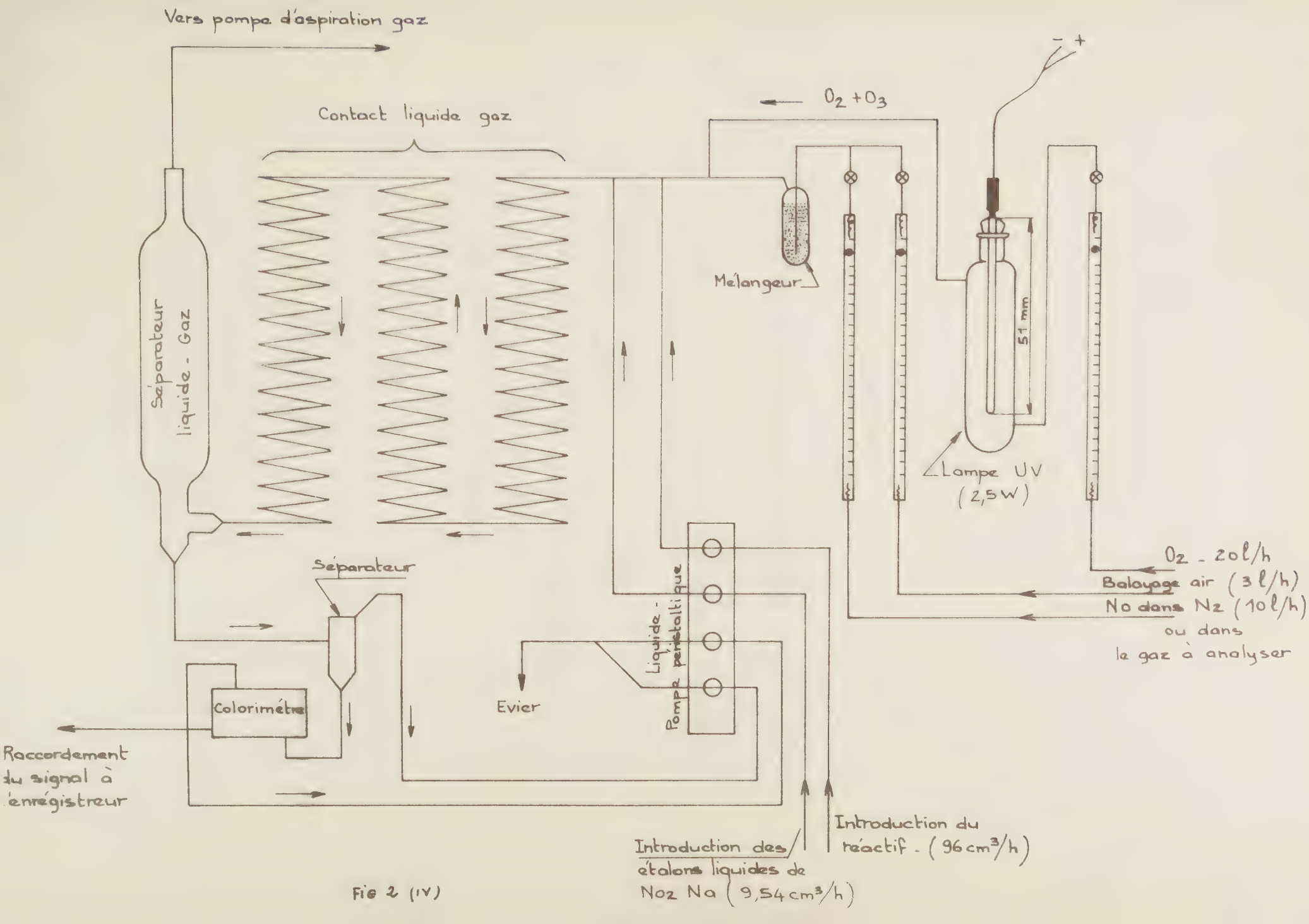

Vers pompe d'aspiration gaz
Contact liquide gaz
$O_2 + O_3$
Séparateur liquide - Gaz
Mélangeur
51 mm
Lampe UV (2,5W)
O_2 - 20 l/h
Balayage air (3 l/h)
No dans N_2 (10 l/h)
ou dans le gaz à analyser
Séparateur
Liquide - Pompe péristaltique
Evier
Colorimètre
Raccordement du signal à l'enrégistreur
Introduction des étalons liquides de NO_2 Na (9,54 cm³/h)
Introduction du réactif - (96 cm³/h)

Fig 2 (IV)

CHAPITRE V

ETALONNAGE DE L'ENSEMBLE ANALYTIQUE

1) Par des étalons liquides : solutions de nitrite de sodium de titres connus.

2) Par des étalons gazeux : monoxyde d'azote dilué dans l'azote pur.

3) Interprètation des courbes d'étalonnage.

4) Reproductibilité des mesures.

5) Spécificité de la réaction.

1 - Etalonnage par des solutions de nitrite de sodium.

Nous avons d'abord établi une courbe d'étalonnage à partir de solutions aqueuses de nitrite de sodium fraîchement préparées et de titres connus, chaque centimètrecube de ces solutions de différents titres étant converti en un certain volume de NO ou NO_2 gazeux en considérant l'un et l'autre de ces gaz comme parfaits (VM = 24 litres à 20°C). Le débit du gaz à analyser étant fixé à 10 l/h, le débit du tube d'étalonnage liquide étant de 9,54 cm^3/h, il nous est facile d'établir la correspondance en PPM volume de NO ou NO_2 contenu dans l'effluent à analyser.

Le tableau suivant nous donne les valeurs calculées.

Titres des Solutions en gramme/litre de NO_2Na	cm^3 NO ou NO_2 gazeux par cm^3 de solution de NO_2Na	cm^3 de NO ou NO_2 rapporté au débit liquide du tube d'étalonnage (9,54 cm^3/h)	Correspondance en PPM volume de NO ou NO_2 pour 10 l/h de gaz à analyser
0,453	0,1575	1,5	150
0,906	0,315	3,0	300
1,811	0,630	6,0	600
2,717	0,945	9,0	900
3,622	1,260	12,0	1200
5,434	1,890	18,0	1800
7,245	2,520	24,0	2400

2 - Etalonnage par des mélanges gazeux (NO dilué dans l'azote pur).

La courbe d'étalonnage, à partir des solutions diluées de nitrite de sodium tracée, nous l'avons comparée à celle obtenue avec des mélanges gazeux NO-azote pur conditionnés dans des bouteilles en acier de 4 litres de capacité.

Le constituant à doser est introduit dans les bouteilles que l'on pèse ensuite, la tare étant effectuée auparavant.

.../...

La balance que nous utilisons a une portée de huit kilogrammes et une sensibilité de un milligramme. Elle est placée dans une enceinte telle que la mise en position et la pesée des bouteilles s'effectuent sous vide et sans intervention manuelle, ce qui annule les corrections que l'on devrait apporter par suite de variations de la poussée d'Archimède. Le gaz neutre introduit comme diluant est généralement de l'azote pur à 99,99 %. Le poids de NO ou NO_2 et la quantité d'azote à ajouter (contrôlable par la pression et le poids), est fonction de la teneur finale en oxyde d'azote que l'on désire obtenir dans le mélange, celui-ci est ensuite homogènéisé par agitation mécanique pendant une heure environ, il est ensuite contrôlé par chimiluminescence et par conductimètrie après un délai de 48 heures. Ce mélange est stable et a une bonne durée de conservation pour autant que l'on effectue une bonne préparation de la bouteille devant le contenir.

Pour cela, on traite le récipient par étuvage sous vide à 10^{-3} m/m de mercure à 200°C pendant plusieurs heures, avec purges à l'azote pur si nécessaire, et contrôle de la teneur résiduelle en oxygène et en vapeur d'eau.

Lors de la préparation du mélange étalon, il faut veiller à ce qu'aucune entrée d'air humide n'ait lieu dans la bouteille, ainsi que pendant l'utilisation (rétro-diffusion de l'air ambiant).

Pour l'étalonnage de l'unité analytique, nous avons utilisé les mélanges suivants :

80 - 140 - 300 - 510 - 650 - 1025 - 1075 - 1300 - 1610 - 2150 PPM volume de NO.

La figure 1 nous donne les courbes obtenues à partir des solutions diluées de nitrite de sodium (coube a) et des étalons gaz (courbe b).

3 - Interprétation des courbes d'étalonnage

Nous voyons immédiatement que la courbe obtenue avec les solutions diluées de nitrite de sodium, est de forme légèrement incurvée vers les fortes teneurs, de plus elle ne concorde pas

.../...

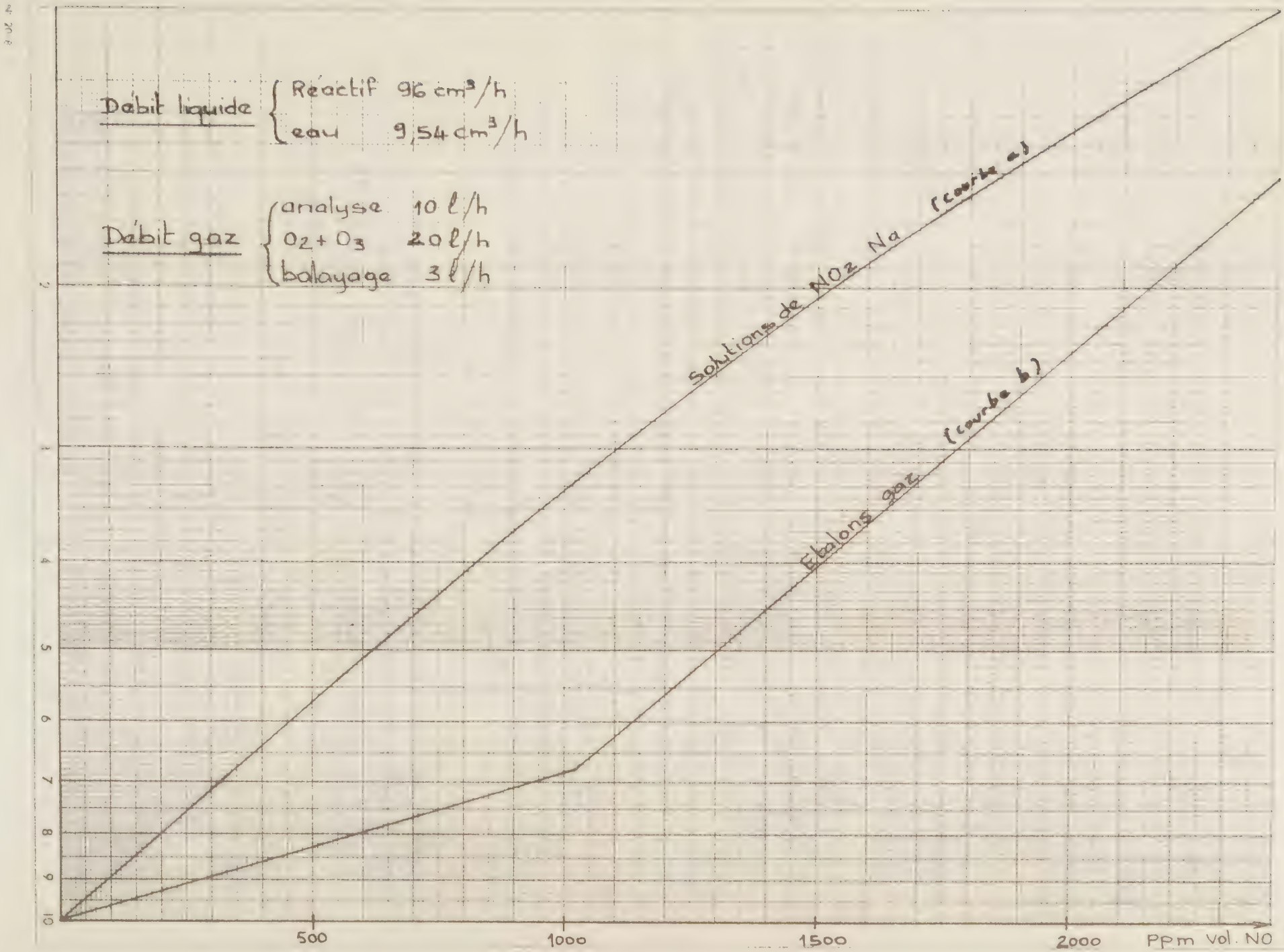

Débit liquide
Réactif 96 cm³/h
eau 9,54 cm³/h
Débit gaz
analyse 10 l/h
O2 + O3 20 l/h
balayage 3 l/h
Solutions de NO2 Na (courbe a)
Etalons gaz (courbe b)
500
1000
1500
2000
Ppm Vol. NO

Fig 1 (v)

avec celle réalisée à l'aide des mélanges gazeux. De surcroît, nous constatons dans l'étalonnage par mélanges gazeux, la présence d'une importante "cassure" de la courbe au seuil des 1000 PPM volume de NO.

Pour les solutions diluées de nitrite, l'explication probable est que l'hydrolyse acide de NO_2Na, avec la libération intégrale de NO_2H, ne se fait pas, en milieu acétique, avec la même vitesse pour toutes les concentrations, la courbe a en effet tendance à s'infléchir vers les fortes teneurs. En fait, ce phénomène correspond à l'effet de neutralisation de l'acide acétique du réactif par augmentation de la concentration des solutions de nitrite de sodium.

Pour les mélanges gazeux, plusieurs phénomènes peuvent se superposer. D'une part, la vitesse de dissolution de NO_2, issu de l'oxydation de NO, dans le réactif et la nitrosation de l'antipyrine, sont deux réactions distinctes, l'une physique et l'autre chimique : la première est fonction de la pression partielle de NO_2, la deuxième de la vitesse de réaction entre NO_2H formé et l'antipyrine du réactif. Le troisième élément perturbateur est la quantité d'ozone.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre oxydation, nous avons dû choisir un moyen terme dans la quantité d'oxygène ozonisé à injecter pour réaliser l'oxydation de NO en NO_2, d'après la réaction :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

Or, si nous obtenons une oxydation dans le sens de la réaction décrite ci-dessus pour des teneurs voisinnant 2000 PPM volume de NO, pour des teneurs plus faibles, il y aura automatiquement un excès d'ozone que favorisera la réaction :

$$2NO + {}_3O_3 \longrightarrow N_2O_5 + {}_3O_2$$

l'hydrolyse de N_2O_5 ne conduisant pas à l'acide nitreux, il n'y aura pas nitrosation de l'antipyrine du réactif dans ces conditions.

Nous pensons expliquer ainsi la "cassure" de la courbe pour des teneurs NO comprises entre 50 et 1000 PPM volume et une brusque remontée jusqu'à 2000. Il nous faut remarquer néanmoins que les points sont tous alignés dans chaque portion de la courbe et

.../...

qu'il n'y a pas recoupement entre étalons gaz et liquide. Il est donc nécessaire d'effectuer l'opération d'étalonnage avec des mélanges gazeux, plus proches des échantillons à analyser ultérieurement.

Ces conditions étant définies, la méthode nous a permis de réaliser des mesures sur les fumées de centrales thermiques fonctionnant au fuel, des examens au niveau des flammes dans des fours fonctionnant au gaz naturel en atmosphère suroxygéné ou non et des mesures à l'échappement des moteurs des véhicules automobiles. Des mesures comparatives ont été effectuées avec une autre méthode de détection de NO_x. En parallèle avec l'ensemble photocolorimétrique, nous avons utilisé un appareil infra-rouge lors des essais réalisés sur un four à gaz ; les résultats obtenus ont été satisfaisants et les écarts enregistrés entre les valeurs données par les différentes méthodes de mesures ont été inférieures à 5 %.

4 - Reproductibilité des mesures

Des essais de reproductibilité ont été effectués d'une part, avec les solutions de nitrite de sodium de titres connus, et d'autre part avec les mélanges gazeux étalons.

Les tableaux 4 et 5 nous donnent les valeurs relevées en $\frac{I}{I_o}$

Reproductibilité avec les étalons liquides						
Nitrite de sodium correspondance en PPM volume NO	1erjour $\frac{I}{I_o}$	2ejour $\frac{I}{I_o}$	3ejour $\frac{I}{I_o}$	11ejour $\frac{I}{I_o}$ 1èreMes.	11ejour $\frac{I}{I_o}$ 2eMes.	22ejour $\frac{I}{I_o}$
150	84	84	84,5	84	84	83,5
300	71	71	71,5	70,5	71	70,5
600	51	51,5	51	51,5	51,5	51
900	-	-	-	37	37	36,5
1200	27,5	28	27,5	28	28	27,5
1800	15	15,5	15	15,5	15	15
2400	9	9,5	9,5	9	10	10

TABLEAU 4

.../...

La 2ème mesure du 11e jour a été effectuée avec des tubes de pompe péristaltique neufs, et des solutions de nitrite fraîchement préparées.

Nous remarquons immédiatement que le vieillissement des tubes de la pompe péristaltique n'influence pas les résultats.

Il est à noter aussi, l'excellente tenue, dans le temps, des solutions de nitrite de sodium, et du réactif.

Reproductibilité avec les étalons gaz			
Etalons gaz PPM volume NO	1er jour $\frac{I}{I_o}$	2ème jour $\frac{I}{I_o}$	14e jour $\frac{I}{I_o}$
80	97	96	96,5
140	95	95	95,5
300	90	91	91
510	83	83	83
650	79	80	80
1025	69	69	70
1075	63	63	64
1300	49	48	49
1610	34	33	35
2160	21	21	20

TABLEAU 5

5 - Spécificité de la réaction

Mis à part les particules solides que sont des agents perturbateurs de toutes mesures, et impliquent de ce fait une filtration efficace des effluents à analyser, le seul composé qui soit vraiment gênant dans le dosage du monoxyde d'azote par cette méthode, est l'anhydride sulfureux que l'on rencontre en proportion plus importante que les oxydes d'azote dans le cas un peu particulier des centrales thermiques fonctionnant aux combustibles fossiles.

.../...

Nous supposons que l'anhydride sulfureux, en se solubilisant partiellement dans le réactif, réduit le nitroso-4-Antipyrine dès que celui-ci est formé à l'état de sulfamino-4-Antipyrine, ou peut-être tout simplement en amino-4-antipyrine dont la couleur jaune pâle n'autorise plus la mesure à 6250 Å. Pour mémoire, il est à noter que la préparation du Pyramidon fait appel, dans des conditions pratiquement similaires, au passage à l'état de sulfamino-4-antipyrine (Réf.biblio 20 - du chapitre Nitrosation de l'Antipyrine et colorimétrie de NO_2.)

Le problème dans ce cas, peut quand même, être résolu en lavant, au préalable, le gaz à analyser avec une solution très faiblement acide d'eau oxygènée à 5 volumes, l'étalonnage, par mélange gazeux, étant réalisé dans les mêmes conditions que la mesure à effectuer sur les effluents.

Nous avons dû utiliser cette technique pour doser le monoxyde d'azote présent dans les fumées de la centrale thermique de Nantes-Cheviré, où la présence de 1800 PPM volume d'anhydride sulfureux, aurait rendu impossible la détection de 300 à 350 PPM volume de NO.

Pour laver ces fumées, nous avons utilisé un serpentin de 60 cm de développement (en tube de verre de 2 à 3 mm de diamètre intérieur); la circulation et le soutirage du liquide de lavage employé (H_2O_2 à 5 volumes) étaient assurés par la pompe péristaltique de l'ensemble analytique. La perte de NO par oxydation et dissolution dans le liquide de lavage était négligeable dans nos conditions opératoires.

Les autres composés, que l'on peut rencontrer dans ces effluents ainsi que dans les gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, tels que l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, le formaldehyde et les hydrocarbures, n'engendrent pas ou peu d'interférences. La présence d'hydrocarbures éthyléniques aurait plutôt une action favorable sur la cinétique d'oxydation de NO en NO_2 et la facilité avec laquelle ils forments des ozonides, limiterait l'excès d'ozone introduit par le circuit d'oxydation. Toutefois, pour que les effets dus à leur présence soient perceptibles, il en faudrait au moins 1000 PPM volume, ce qui parait peu probable.

.../...

CHAPITRE VI

APPLICATION DE LA METHODE AU DOSAGE DU MONOXYDE D'AZOTE DANS LES FUMEES

1) Cas d'un four fonctionnant au gaz naturel en atmosphère suroxygénée ou non.

2) Cas d'un moteur à allumage commandé fonctionnant à l'essence.

1 - Etude de la répartition du monoxyde d'azote dans la combustion des mélanges gaz naturel air et air suroxygéné.

Première série d'essais

Pour cette étude, nous avons utilisé un four d'une puissance de 250 thermies, équipé d'un brûleur dit de prémélange où carburant et comburant sont déjà mélangés avant d'être enflammés, une amenée d'air secondaire assurant une combustion complète (à la différence du brûleur dit de diffusion où le carburant directement enflammé "puise" l'oxygène nécessaire à sa combustion dans l'atmosphère constamment renouvelée du four).

Le schéma N° 1 nous montre les particularités du type de brûleur que nous avons employé.

Le but était de mettre en évidence la répartition et, dans une certaine mesure, la formation des oxydes d'azote, surtout du monoxyde, tout au long de la flamme et à la sortie du four dans les fumées.

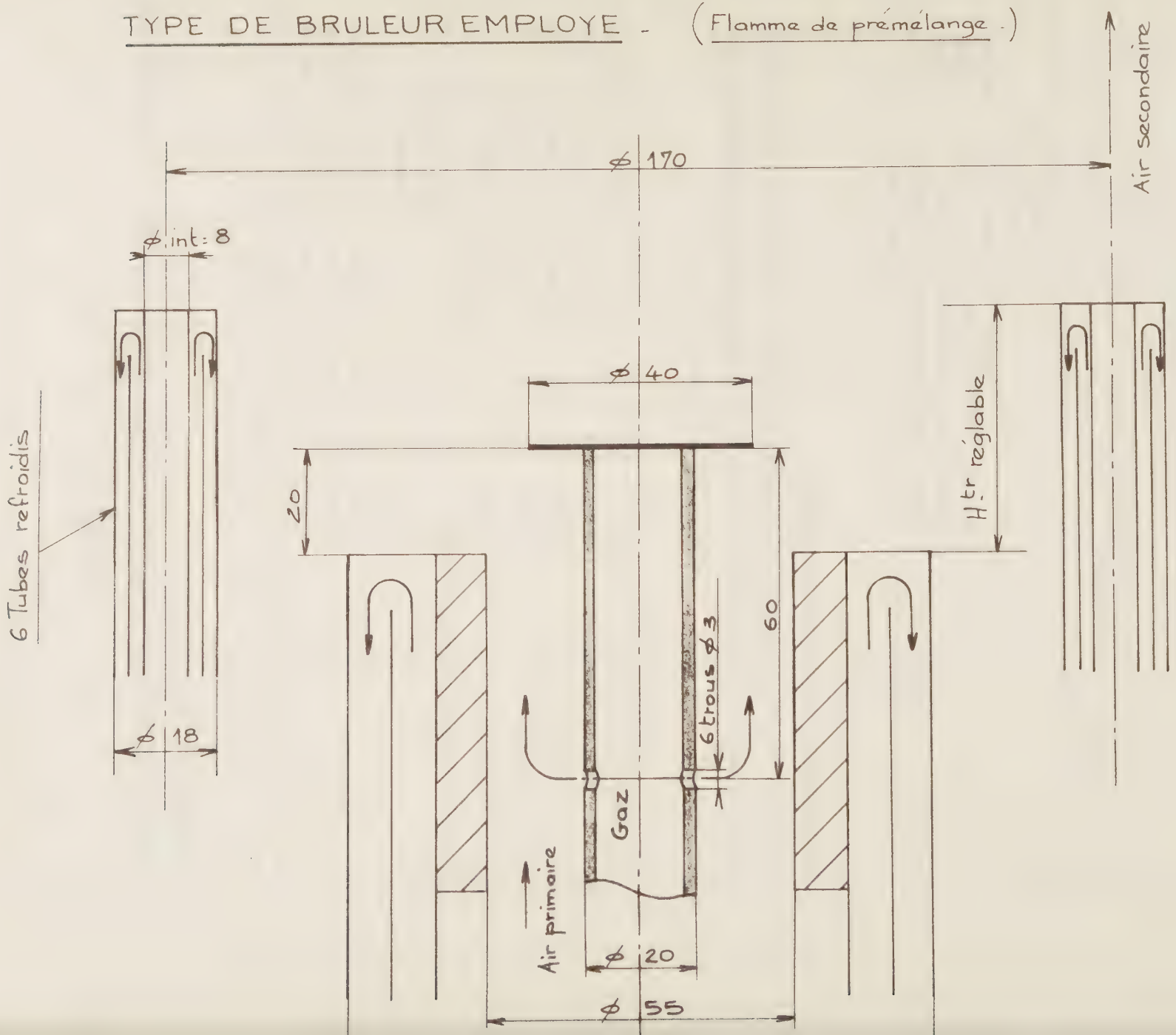
Les premiers essais d'orientation ont été réalisés sans arrivée d'air secondaire, et sans charge thermique, c'est-à-dire sans échange de chaleur. Cette absence de charge thermique, qui a amené des températures de parois élevées, a limité les débits calorifiques admissibles dans le four ; il a été possible, par contre, de garder des températures de flammes voisines en certains points, des valeurs théoriques calculées. De ce fait, les teneurs enregistrées en monoxyde d'azote ont été assez importantes.

On cherche donc dans chaque cas, à obtenir un même régime du four, en intervenant sur les débits calorifiques introduits, fonction de la teneur en oxygène du comburant.

Dans cette série d'essais, les régimes atteints en air pur avec 20 Nm^3/h de gaz naturel, ont amené des températures de parois de l'ordre de 1200°C, alors qu'avec le même débit de combustible et un comburant à 23,5 % d'oxygène, elles ont atteint 1500°C.

.../...

TYPE DE BRULEUR EMPLOYE - (Flamme de prémélange.)



Les tableaux suivants résument les résultats obtenus.

TABLEAU I et figure I bis

Teneurs en monoxyde d'azote en sortie de four à puissance calorifique constante = 174200 Kcal/h.

Teneur en O_2 (%) du comburant	Richesse	Débit du comburant en Nm^3/h	Débit du combustible en Nm^3/h	Températures calculées des Flammes	Températures mesurées des parois du four	Teneurs en NO PPM volume
20,8 %	1	195	20	1946°C	1200°C	60
21,6 %	1	188	20	1983°C	1250°C	65
22,7 %	1	180,5	20	2023°C	1300°C	105
23,7 %	1	172,8	20	2063°C	1500°C	275

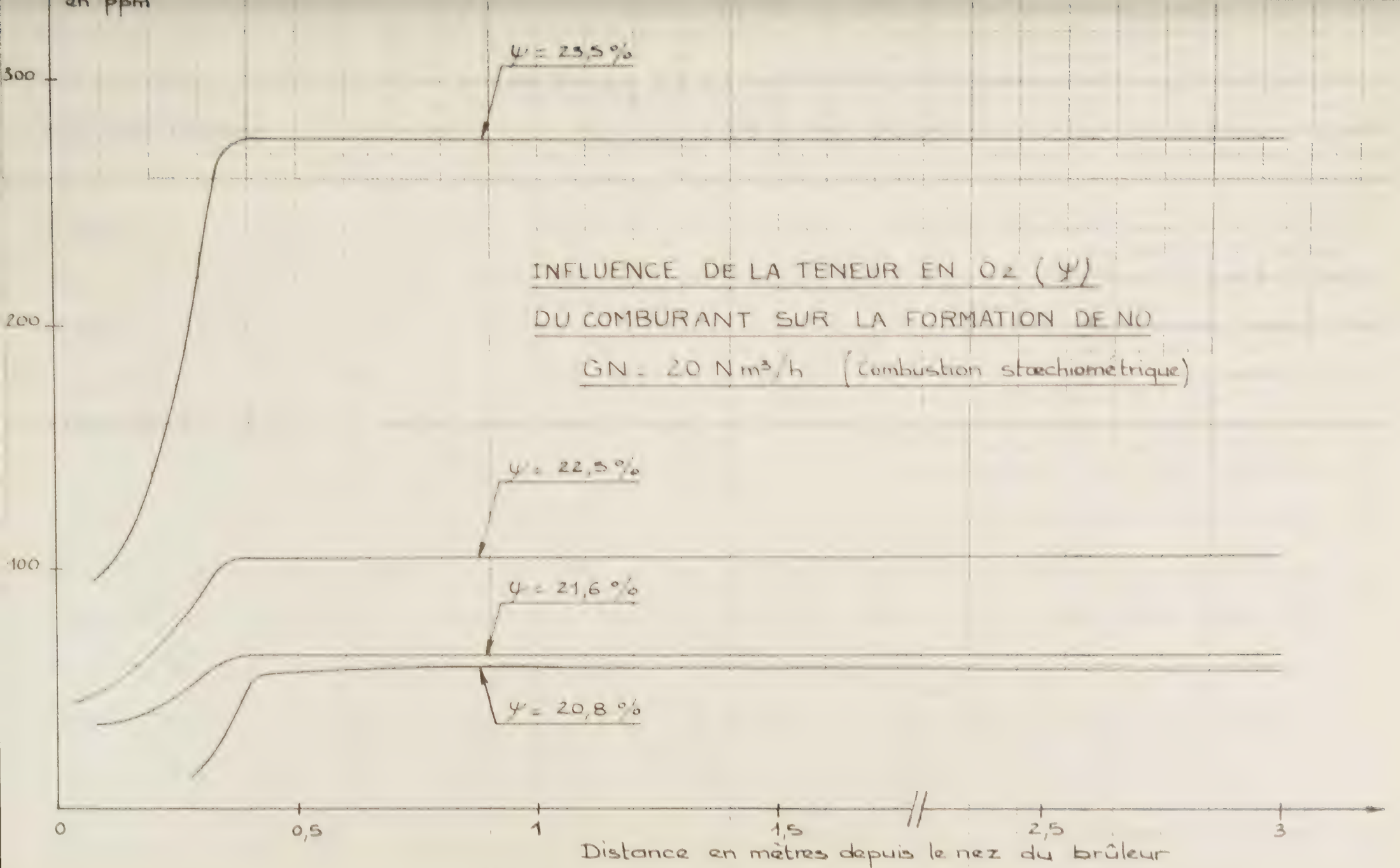
TABLEAU II et figure II

A puissance calorifique constante (174.200 Kcal/h) influence de la richesse sur les teneurs en monoxyde d'azote en sortie de four avec un comburant à 23,5 % d'oxygène.

Teneur en O_2 (%) du comburant	Richesse	Débit du comburant en Nm^3/h	Débit du combustible en Nm^3/h	Températures moyennes des parois du four	Teneurs en NO PPM volume
23,5 %	0,925	air (152 à 183)	20	1500°C	525
23,5 %	1		20	1500°C	270
23,5 %	1,08	O_2 = 6	20	1500°C	125

La variation de teneur en monoxyde d'azote en sortie de four est fonction de la richesse du mélange carburant-comburant. Pendant la durée de ces essais, la température des parois du four est restée en moyenne à 1500°C.

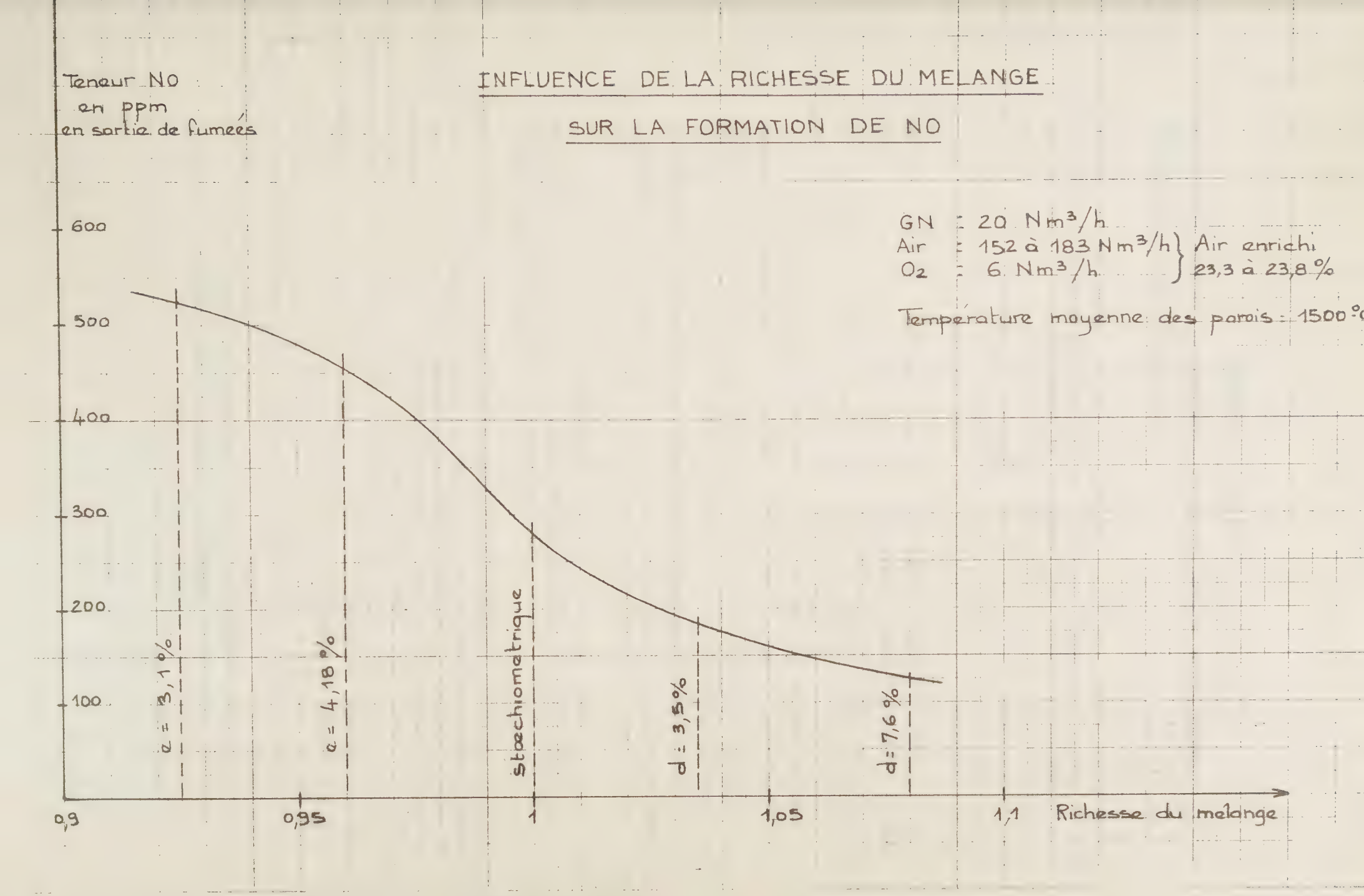
... ...



Essai n°1 FIG 1 bis (VI)

INFLUENCE DE LA RICHESSE DU MELANGE

SUR LA FORMATION DE NO



Essai n°1 . Fig 2 (VI)

TABLEAU III et figure III

A comburant identique influence de la puissance calorifique sur la formation du monoxyde d'azote.

Teneur en O_2 (Ψ) du comburant	Richesse	Débit du comburant en Nm^3/h	Débit du combustible en Nm^3/h	Puissance calorifique en Kcal/h	Températures des parois du four	Teneur en PPM volume NO	
						colorimètrie	I.R
23,5 %	1	130	15	130650	1200°C	95	98
23,5 %	1	147	17	148070	1350°C	160	150
23,5 %	1	172,8	20	174200	1500°C	275	280

La figure III nous donne l'allure des trois courbes des teneurs en monoxyde d'azote tout au long de chaque flamme. Dans cette série de mesures, nous avons comparé les résultats obtenus par la colorimétrie avec ceux d'un appareil infra-rouge étalonné avec des mélanges gazeux étalons d'une autre provenance et par des opérateurs différents. Les résultats obtenus sont pratiquement identiques.

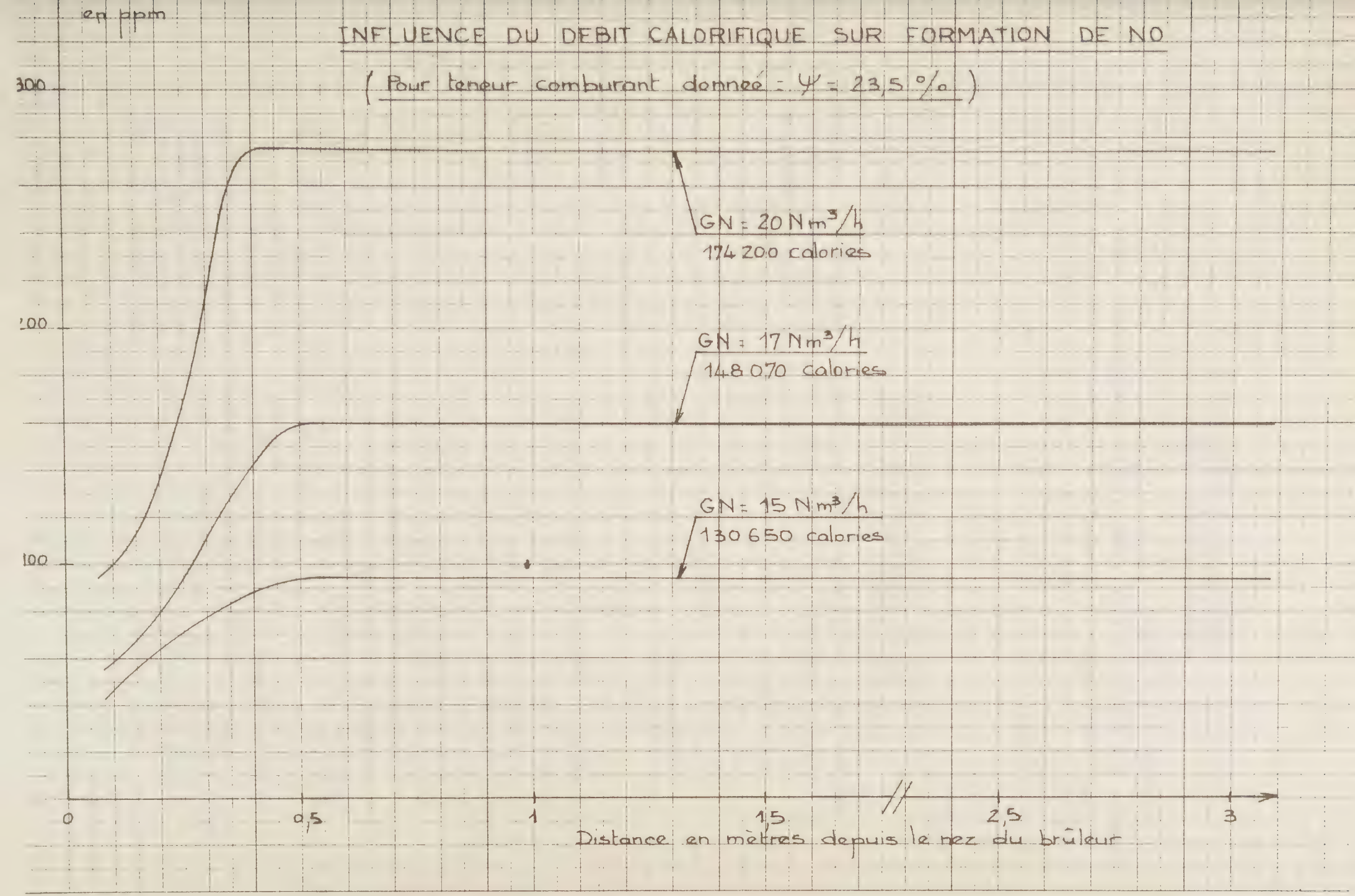
TABLEAU IV

Formation du monoxyde d'azote à température de four constante (températures des parois : 1200°C).

Teneur en O_2 (Ψ) du comburant	Richesse	Débit du comburant en Nm^3/h	Débit du combustible en Nm^3/h	Puissance calorifique en Kcal/h	Température des parois du four	Teneurs en PPM volume NO
20,8 %	1	195	20	174200	1200°C	60
23,5 %	1	130	15	130650	1200°C	95

La teneur en monoxyde d'azote est légèrement plus élevée lorsque l'on opère avec la flamme suroxygénée.

.../...



Essai n° 1 Fig 3 (v)

V - Températures pratiques des différentes flammes testées

Pour ces mesures, le débit de gaz naturel a été maintenu à 10 Nm^3/h pour un comburant variant entre 20,8 % et 24,6 % d'oxygène. La figure IV donne l'allure des cinq courbes de températures sur les quarante premiers centimètres des flammes. On note un écart de 180°C entre la flamme en air pur et celle en air suroxygénée (24,6 % d'oxygène).

VI - Comparaison des teneurs en monoxyde d'azote, à l'équilibre, et des teneurs obtenues pendant les essais

Le tableau V fournit un récapitulatif des résultats des calculs théoriques et expérimentaux pour la gamme des flammes étudiées en ce qui concerne :

les températures,
les teneurs en monoxyde d'azote.

Pour les températures, on constate qu'elles sont très voisines de la théorie.

La littérature nous montre que si l'on peut se faire une idée approchante des températures de flammes, il n'en est pas de même quant aux quantités de monoxyde d'azote présent dans les fumées, car les teneurs mesurées en pratique sont très éloignées des valeurs calculées à l'équilibre. L'explication, en fait, est simple : la cinétique de formation du monoxyde d'azote est plus lente que la cinétique de décomposition pour une température donnée. Pour se rapprocher des teneurs à l'équilibre, il suffirait de réaliser un refroidissement brusque des gaz issus de la combustion, ce qui, dans notre cas, n'était pas possible.

Dans nos résultats expérimentaux, seul compte en définitif, le temps de séjour de l'azote avec l'oxygène restant après la combustion, dans les zones à haute température. Or, ces temps sont très courts avec des flammes de prémélange et la quantité de

.../...

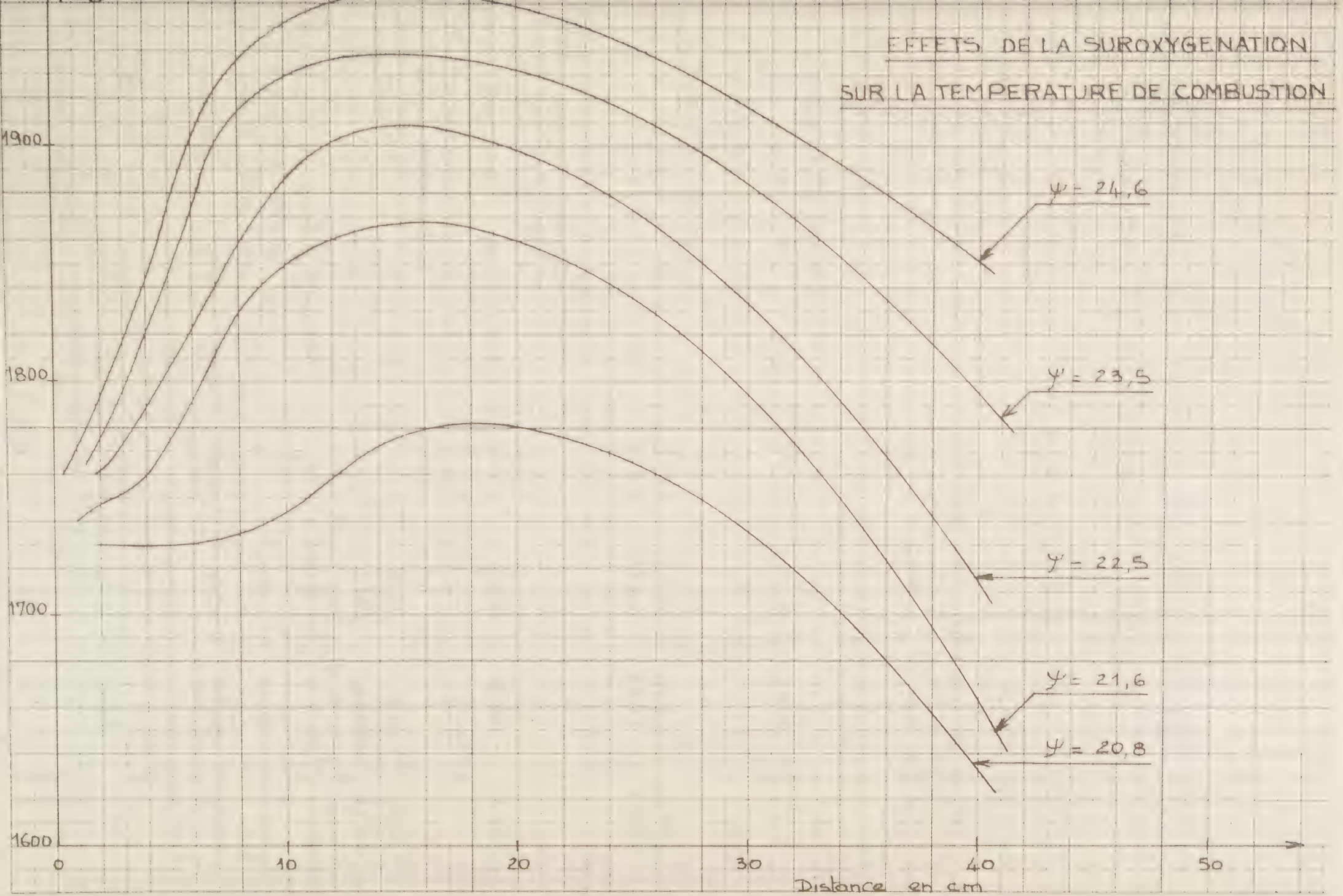

EFFETS DE LA SUROXYGENATION
SUR LA TEMPERATURE DE COMBUSTION
1900
1800
1700
1600
Ψ = 24,6
Ψ = 23,5
Ψ = 22,5
Ψ = 21,6
Ψ = 20,8
0
10
20
30
40
50
Distance en cm

Fig. 4 (x)

COMPARAISON DES TENEURS NO OBTENUES PAR CALCULS A L'EQUILIBRE ET MESUREES PRATIQUEMENT.

GAZ NATUREL DE LACQ : 20 Nm^3/h

174 200 calories

COMBUSTION STŒCHIOMETRIQUE

(2,03 m^3 O_2 par m^3 GN)

Teneur en O_2 du comburant %	20,8	21,6	22,5	23,5	24,6
Température théorique de combustion °C	1947	1985	2023	2064	2104
°K	2220	2258	2296	2337	2377
Teneur NO calculée corresp. à cette temp. théorique ppm	1843	2192	2588	3021	3555
Température maxi mesurée °C	1780	1864	1906	1936	1962
°K	2053	2137	2183	2209	2235
Teneur NO calculée corresp. à cette temp. mesurée ppm	800	1280	1520	1780	2000
Teneur NO mesurée ppm	60	65	105	275	

monoxyde d'azote formé ne constitue qu'une très faible partie des valeurs calculées. Ce ne sont donc pas les calculs théoriques à l'équilibre qui peuvent donner une idée, même approchante, des teneurs en monoxyde d'azote, mais un calcul très complexe de cinétique chimique tenant compte à la fois des températures atteintes et des temps de séjour des gaz à ces températures. Cependant, les résultats obtenus ont confirmé l'influence des paramètres essentiels dans ce domaine :

Les températures,
les temps de séjour des gaz,
la richesse du mélange (par l'intermédiaire de la pression partielle d'oxygène).

Influence de la température

Nous savons par la littérature, que la réaction :

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO \quad (\Delta HR = +43{,}2\ Kcal)$$

étant endothermique, elle dépendra donc fortement de la température, ce que les résultats obtenus, lors de nos essais, ont confirmé.

Influence du temps de séjour

Dans le cas d'un four, il est difficile d'interprèter l'influence exacte de ce paramètre.

LE BLANC et NURANEN (1), STEINMETZ (2), JELLINEK (3), ont étudié la vitesse de formation et de décomposition du monoxyde d'azote et trouvent une décomposition plus rapide que la formation à partir des éléments oxygène et azote. A partir de la formule qu'ils ont déterminée, on peut calculer, à diverses températures, le temps nécessaire à la demi-formation t_1 et à la demi-décomposition t_2, JELLINEK (3) donne à la pression atmosphèrique :

T°K	t_1	t_2
1000	81,6 ans	32 heures
1500	30 heures	3,3 minutes
1900	2,08 minutes	1 seconde
2100	5,06 secondes	72.10^{-2} seconde
2500	$10{,}6.10^{-3}$ seconde	$0{,}35.10^{-2}$ seconde
2900	$34{,}5.10^{-6}$ seconde	$0{,}2 : 10^{-6}$ seconde.

.../...

Si nous tenons compte de ces données, la teneur maximale en monoxyde d'azote ne peut donc être obtenue que par un temps de séjour très court aux hautes températures et un refroidissement immédiat des gaz issus de la combustion de façon à réaliser une sorte de trempage et empêcher une décomposition de droite à gauche de la réaction :

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO$$

Or, dans nos conditions de marche, si nous réalisons la première phase, on ne peut réaliser la deuxième.

Influence de la richesse

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II, la combustion d'un mélange pauvre en carburant (excès d'air au prémélange) nous donne la plus haute teneur en monoxyde d'azote. La formation de ce dernier étant étroitement liée avec la concentration d'oxygène encore libre après la combustion, nous nous trouvons donc dans les meilleures conditions pour une augmentation de la teneur en monoxyde d'azote au niveau de la flamme et dans les fumées.

Deuxième série d'essais

L'introduction du dispositif d'arrivée d'air secondaire (voir schéma N° 1) : six tubes disposés à la périphérie du brûleur et refroidis par circulation interne d'eau sur quarante centimètres, a constitué une charge thermique non négligeable puisqu'il a été possible de porter le débit de gaz naturel à 30 Nm^3/h avec un comburant à 25 % d'oxygène sans que les parois du four ne dépassent 1400°C, de surcroit ces températures restaient stationnaires, ce qui était pratiquement impossible lors de la première série d'essais.

Devant l'impossibilité de réaliser des mesures de température sur les flammes, nous avons effectué une série de tests en faisant varier le paramètre Richesse du mélange primaire pour les flammes en air pur et en air suroxygéné à 23 et 25 % d'oxygène.

.../...

Résultats

Dans la première série d'essais, nous avions constaté qu'une teneur stationnaire et uniforme, en monoxyde d'azote, était pratiquement obtenue à quarante centimètres du nez du brûleur et, dans cette deuxième série d'essais, une partie des mesures a donc été effectuée uniquement à cette distance. Néanmoins, quelques contrôles ayant été pratiqués en sortie, nous nous sommes aperçus qu'avec ce nouveau dispositif, les teneurs en monoxyde d'azote différaient sensiblement de celles relevées à quarante centimètres du nez du brûleur, surtout si nous fonctionnions en richesse inférieure à 1 (excès d'air au prémélange).

Influence du débit calorifique

C'est en quantité effective de monoxyde d'azote formé par la combustion de 1 Nm^3/h de gaz naturel, que nous nous sommes exprimés, et non plus en teneur dans les gaz brûlés. Sur la figure 1bis, nous avons reporté ces quantités en fonction de la richesse du mélange carburant comburant primaire pour trois débits calorifiques différents : 25-28 et 30 Nm^3/h de gaz naturel. Les mesures de monoxyde d'azote ont été effectuées à 40 cm du nez du brûleur, et les températures de parois du four ont atteint à chaque fois leur maximum pour des richesses de 0,9, c'est-à-dire avec un excès d'air de l'ordre de 10 %. Nous avons obtenu :

1340°C avec 20 Nm^3/h de gaz naturel
1380°C " 28 " " "
1400°C " 30 " " "

On notera la forme aplatie des courbes entre les richesses 1 (stoéchiométrie) et 1,1 (excès de combustible), pour amorcer ensuite une décroissance. Vers les richesses inférieures à 1, les quantités de monoxyde d'azote augmentent assez rapidement et la différence entre les trois courbes s'accentue. Ce phénomène est lié aux températures plus élevées, obtenues avec des débits calorifiques plus importants, ainsi qu'aux teneurs d'oxygène résiduel plus élevées.

.../...

Influence de la suroxygénation du comburant

La figure N° 2 montre les résultats obtenus avec un même débit de gaz naturel : 25 Nm^3/h et trois teneurs en oxygène du comburant : 20,8 - 23 et 25 %. Pour un excès d'air de l'ordre de 10 %, correspondant à une richesse de 0,9, les températures des parois du four atteignent :

20,8 %	O_2	1260°C
23 %	O_2	1290°C
25 %	O_2	1340°C

Avec l'air, il n'a pas été possible d'obtenir une bonne stabilité de flamme au-dessus de la richesse 0,91, et avec un comburant à 23 % d'oxygène au-dessus de la richesse 1 (décrochement de la flamme) d'où une valeur unique pour la courbe 1 et un tronçon très court pour la courbe 2. On s'aperçoit que, même pour la richesse 0,91 où le phénomène commence à s'amplifier, la différence est faible entre les valeurs obtenues dans les trois cas ; entre la flamme air et celle à 23 % d'oxygène, on note une augmentation de l'émission de monoxyde d'azote d'environ 7 % alors que la température des parois du four n'est que de 80°C plus élevée. Compte tenu du débit de gaz naturel qu'il faudrait, en flamme aéro-gaz, pour obtenir la même température des parois du four, il est à peu près certain que les quantités de monoxyde d'azote formé, se trouveraient augmentées et supérieures à celles de la courbe 3. Théoriquement, pour des fumées sortant à 1300°C, avec l'air comme comburant, il faut 1 Nm^3/h de gaz naturel alors qu'avec un comburant à 25 % d'oxygène, 0,74 Nm^3/h suffit.

En fait, pour faire une comparaison vraiment rigoureuse, il faudrait, dans chaque cas, ajuster les débits calorifiques donnant les mêmes températures des parois du four avec O_2 = 20,8 % et 25 % et noter la différence dans les quantités de monoxyde d'azote contenues dans les fumées produites.

.../...

Influence du temps de séjour

Sur la figure N° 3, nous avons reporté les quantités de monoxyde d'azote formé à 40 cm du nez du brûleur, et en sortie de four pour 28 Nm^3/h de gaz naturel et un comburant à 25 % d'oxygène.

Nous constatons, ce que nous n'avions pas remarqué dans la première série d'essais, que les teneurs de monoxyde d'azote diffèrent légèrement pour les richesses supérieures à 1 et notablement pour les richesses inférieures à 1.

Pour R = > 1, l'apport d'air secondaire, par les tubes périphériques, dans les zones de température encore assez élevée, contribue à prolonger la formation du monoxyde d'azote.

Pour R = < 1, les températures étant peut-être moins élevées que dans la première série d'essais, l'équilibre est donc plus long à atteindre et la formation du monoxyde d'azote se poursuit tout au long du four. Il faut ajouter que, quand on effectue la mesure à 40 cm du nez du brûleur, la sonde de prélèvement se trouve dans l'axe de la flamme, zone où la teneur en monoxyde d'azote n'est peut-être pas maximum, alors qu'en sortie de four, on a une moyenne sur tout le front de flamme.

.../...

2 - Dosage du monoxyde d'azote dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion.

La combustion explosive des combustibles gazeux ou des liquides pulvérisés, peut élever la température des gaz issus de la combustion, assez haut pour permettre la combinaison de l'azote et de l'oxygène.

HAUSER (4) eut l'idée d'appliquer ce principe à la préparation de l'acide nitrique à partir des éléments de l'air : oxygène et azote. Ainsi, nous pouvons dire que, du point de vue de la pollution, les moteurs à combustion interne sont une source importante de monoxyde d'azote.

Comme nous l'avons déjà vu, les facteurs déterminants de la proportion de monoxyde d'azote formé après combustion, sont : la température, la pression partielle d'oxygène résiduel, et le refroidissement rapide des gaz brûlés, si nous réexaminons la réaction :

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO,$$

nous voyons que l'équilibre n'implique aucune variation de volume, on peut donc penser que de ce fait, une augmentation de la pression sera sans effet sur la teneur en monoxyde d'azote, des gaz après combustion. Cependant, dans le cas des moteurs à explosion fonctionnant soit au fuel léger, type Diésel (auto-allumage), soit à l'essence (allumage commandé), il semblerait que le relèvement du taux de compression favorise l'augmentation des émissions de monoxyde d'azote à l'échappement par élévation des pressions partielles carburant comburant, entraînant des températures de combustion, plus élevées, qui augmenteront la cinétique de formation du monoxyde d'azote à partir des constituants de l'air, oxygène encore libre après l'explosion et azote.

L'accroissement du taux de compression renforce aussi l'action de la détente à l'échappement contribuant à éléminer une plus grande quantité de calories, gelant ainsi une partie plus importante, en équilibre, de la réaction $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO$.

.../...

Ce phénomène est d'autant plus marqué si le moteur fonctionne en richesse inférieure à 1 (excès d'air), le maximum d'émission de monoxyde d'azote se situant vers la richesse 0,9, ce que nous avions constaté lors des essais effectués avec le four.

Dans le même ordre d'idée, la compression et le réchauffage préalables des gaz avant admission, seraient tout aussi favorables à l'augmentation des quantités de monoxyde d'azote à l'échappement, dans le cas des moteurs suralimentés par exemple. Dans ce type de moteur, surtout en compétition, le problème posé pour des raisons de tenue mécanique, implique l'élimination de l'énorme quantité de chaleur dégagée, on fait appel alors à un carburant spécial, où le méthanol de pouvoir calorifique bien plus faible, occupe la place prépondérante.

Des déterminations de teneur en monoxyde d'azote à l'échappement ont été entreprises sur un véhicule automobile, équipé d'un moteur classique quatre cylindres en ligne fonctionnant à l'essence ordinaire, d'environ 1600 cm^3 de cylindrée et de rapport de compression compris entre 7,6 et 8. Les mesures ont été effectuées en faisant varier le diamètre du gicleur principal et les régimes moteur, ainsi qu'avec le moteur débrayé et embrayé sur une roue.

Les tableaux 1 et 2 nous donnent les résultats obtenus.

.../...

Régime moteur en Tours/minute	Température du circuit de refroidissement	Pression à l'admission en cm de Mercure	(1) temps d'accélération (2) temps de décélération	PPM volume de NO
600 } moteur débrayé	70°C	16		< 100
1000 } moteur débrayé	70°C	16		110
1500 } moteur débrayé	70°C	16		160
2000 } moteur débrayé	80°C	16		160
600 } moteur débrayé	80°C	16		< 100
5000 } Moteur embrayé sur une roue	80°C	70	1 seconde (1)	1600
1000 } Moteur embrayé sur une roue		6	4 " (2)	
5000 } Moteur embrayé sur une roue	80°C	70	1 seconde (1)	2250
1000 } Moteur embrayé sur une roue		6	3½ " (2)	
3300 } Moteur embrayé sur une roue	80°C	70	½ seconde (1)	2200
1000 } Moteur embrayé sur une roue		6	2 " (2)	

TABLEAU 1

.../...

Régime moteur en Tours/minute	Gicleur principal	Durée du cycle accélération décélération	PPM volume de NO
Ralenti 600	170 I - 0,3 m/m		100
1000) 3000)	"	5 secondes	1160
1000) 4000)	"	8 secondes	1050
2000) 4000)	"	4,5secondes	2100
1000) 3000)	175 solex		1300
1000) 3000)	180 solex		1530
1000) 3000)	170 I - 0,3 m/m		1580
1000) 3000)	165 I - 0,3 m/m		1320
1000) 3000)	160		1200
1000) 3000)	190 solex		1100
1000) 3000)	200		960

TABLEAU 2

.../...

Dans ces deux séries d'essais, nous n'avons malheureusement pas de recoupement avec d'autres moyens de détection du monoxyde d'azote : infra rouge ou chimiluminescence, comme dans le cas des essais que nous avons effectués sur les flammes gaz naturel air et air suroxygéné.

Néanmoins, il ne nous est pas interdit de penser que les résultats auraient été du même ordre de grandeur.

Nous avons effectué les mêmes essais sur un moteur de caractéristiques identiques mais de cylindrée légèrement plus élevée : 1789 cm^3 au lieu de 1618 cm^3 ; de plus, le véhicule qui en était équipé n'avait parcouru que 10.000 km environ. De ce fait, l'usure, de certains éléments du moteur, était pratiquement inexistante.

Le tableau 3 nous donne les valeurs relevées.

Dans ces trois séries de mesures, les cycles accélération décélération, sont maintenus en fonction du temps de réponse de l'ensemble de mesure colorimétrique qui est de dix minutes.

.../...

Moteur régime en tours/minute	Température du circuit de refroidissement	Pression à l'admission en cm de Hg	Gicleur principal	Durée du cycle Accélération Décélération en secondes	Consommation de carburant en l/h	ppm volume NO col.	ppm volume NO IR
Carburateur modifié							
800	80	48-50	185		1,3	60	60
1600	80	56	185		2,2	80	107-115
		0-20		1,5-accélé.			
1000-3000	80		185		3	300	
		66		5-décélé.			
		0-0		0,5-accélé.			
cale sur carburateur supprimée 1000-3000	80		185		3,8	175	
		66		5-décélé.			
		0-0		0,5-accélé.			
1000-3000	80		180 sol		3,8	175	
		66		5-décélé.			
		0-0		0,5-accélé.			160mini
1000-3000	80		170 sol		3,4	200	
		66		5-décélé.			260maxi
Carburateur non modifié							
800	80	58			1,8	<100	
1600	80	62			2,2	<100	
		6-16		1-accélé.			
1000-3000	80				3	850	
		68		4-décélé.			
		0-o		0,5-accélé.			
1000-3000					4,8	450	
		68		4-décélé.			
(cale sur carburateur supprimée)							

TABLEAU 3

.../...

BIBLIOGRAPHIE

(1) LE BLANC et NURANEN -
Zeitschrift fur elektrochemie - 13 - 297 - 1907.

(2) STEINMETZ -
Chemical and Metallurgical engineering
22 - 299 - 357 - 411 - 455 - 1920.

(3) JELLINEK -
Zeitschrift fur anorganische chemie
49 - 229 - 1906 -
Zeitschrift fur elektrochemie
13 - 303 - 1907.

(4) HAUSER -
Stahl und Eisen - 41 - 956 - 1921.
Journal of the society of chemical industry
41 - 253 - 1922.
BF 420 - 112 - 1910
DRP 216518 - 218813 - 232569.

CHAPITRE VII

EXTENSIONS INDUSTRIELLES DE LA METHODE D'ANALYSE PROPOSEE

1) Extension de la méthode d'analyse à un procédé d'épuration.

2) Application de la méthode d'analyse au traitement de certains effluents gazeux industriels.

1 - Extension de la méthode d'analyse à un procédé d'épuration.

Les oxydes d'azote comptent parmi les polluants industriels les plus nocifs. Leur élimination des effluents gazeux, en particulier des gaz de queue de fabrication d'acide nitrique, a déjà donné lieu à de nombreuses études de procédés (réduction catalytique, absorption sous pression, absorption sur tamis moléculaires, etc...).

L'oxydation de NO, à l'état de traces, en NO_2 dont nous avons vu qu'elle était réalisable à l'aide de l'ozone, peut être un autre moyen car elle permettrait de recycler le NO_2 formé et de le récupérer sous forme d'acide nitrique, industriellement valorisable, et non de le rejeter sous forme d'un déchet lui-même polluant.

Cette remarque nous a conduits à examiner les possibilités d'une éventuelle application industrielle à la dépollution des fumées de queue des unités de fabrication d'acide nitrique.

Nous savons que ces fumées de queue contiennent de l'azote accompagné d'environ 2 à 3 % d'oxygène et, suivant le type d'installation et son réglage, de 1000 à 3000 PPM volume d'oxyde d'azote, surtout sous forme de monoxyde qui, rejetés à l'atmosphère contribuent à la pollution, tout au moins locale, et représentent une perte de production en acide nitrique, de plusieurs centaines de kg/jour dans les grandes installations.

1.1 - Rappel du principe de fonctionnement d'une unité de production d'acide nitrique.

Avant de présenter les résultats obtenus, nous ferons un rappel sommaire sur la marche d'une unité de fabrication d'acide nitrique par la combustion catalytique de l'ammoniac et l'oxydation par l'oxygène de l'air du monoxyde d'azote formé.

Il existe trois types de procédés :

1) A la pression atmosphérique
2) Sous pression (combustion de NH_3 - oxydation de NO - Absorption de N_2O_4 - pression de marche 5 à 9 atmosphères

.../...

3) Combiné (combustion de NH_3 à la pression atmosphérique - oxydation de NO et absorption de N_2O_4 sous pression - Pression de marche 3 à 5 atmosphères).

Pour les essais que nous avons effectués, nous nous sommes placés dans les conditions du procédé N° 1 : à la pression atmosphérique.

Les vapeurs nitreuses qui quittent le système de combustion après les diverses récupérations de calories (chaudière, réchauffeur d'eau), sont refroidies le plus bas possible dans un faisceau tubulaire. Une grande partie de l'eau formée lors de la combustion catalytique de l'ammoniac se dépose, ce condensat, qui contient de l'acide nitrique, est envoyé à l'absorption dans les tours des basses concentrations d'acide.

L'oxydation du monoxyde d'azote et la formation de l'acide nitrique se fait dans une série de tours d'absorption par lavage à l'eau ou à l'acide nitrique. Les gaz passent successivement à travers six tours d'absorption remplis de corps céramiques placés en vrac ; sur chaque tour fonctionne un circuit d'acide nitrique dans lequel est intercalé un réfrigérant. On veille à la répartition régulière de l'acide de lavage sur la section de la tour par l'emploi de pulvérisateurs tournants. La sixième tour du système reçoit de l'eau, l'acide nitrique dilué formé est renvoyé à la tour précédente. On obtient finalement un acide de 45 à 52 % de concentration dans le circuit de la première tour. L'acide nitrique qui contient des oxydes dissous, est soufflé à l'air dans une tour de dégazage et les vapeurs nitreuses libérées sont réintégrées dans le circuit de fabrication.

Après la sixième tour, les gaz contiennent encore 0,2 à 0,3 % d'oxyde d'azote qui sont retenus par deux tours placées en queue et arrosées par une solution alcaline (carbonate de soude, soude caustique ou lait de chaux). Malgré cette absorption alcaline, les gaz résiduaires contiennent encore de 0,05 à 0,1 % d'oxyde d'azote correspondant à une perte d'azote de 1 à 2 % (1).

.../...

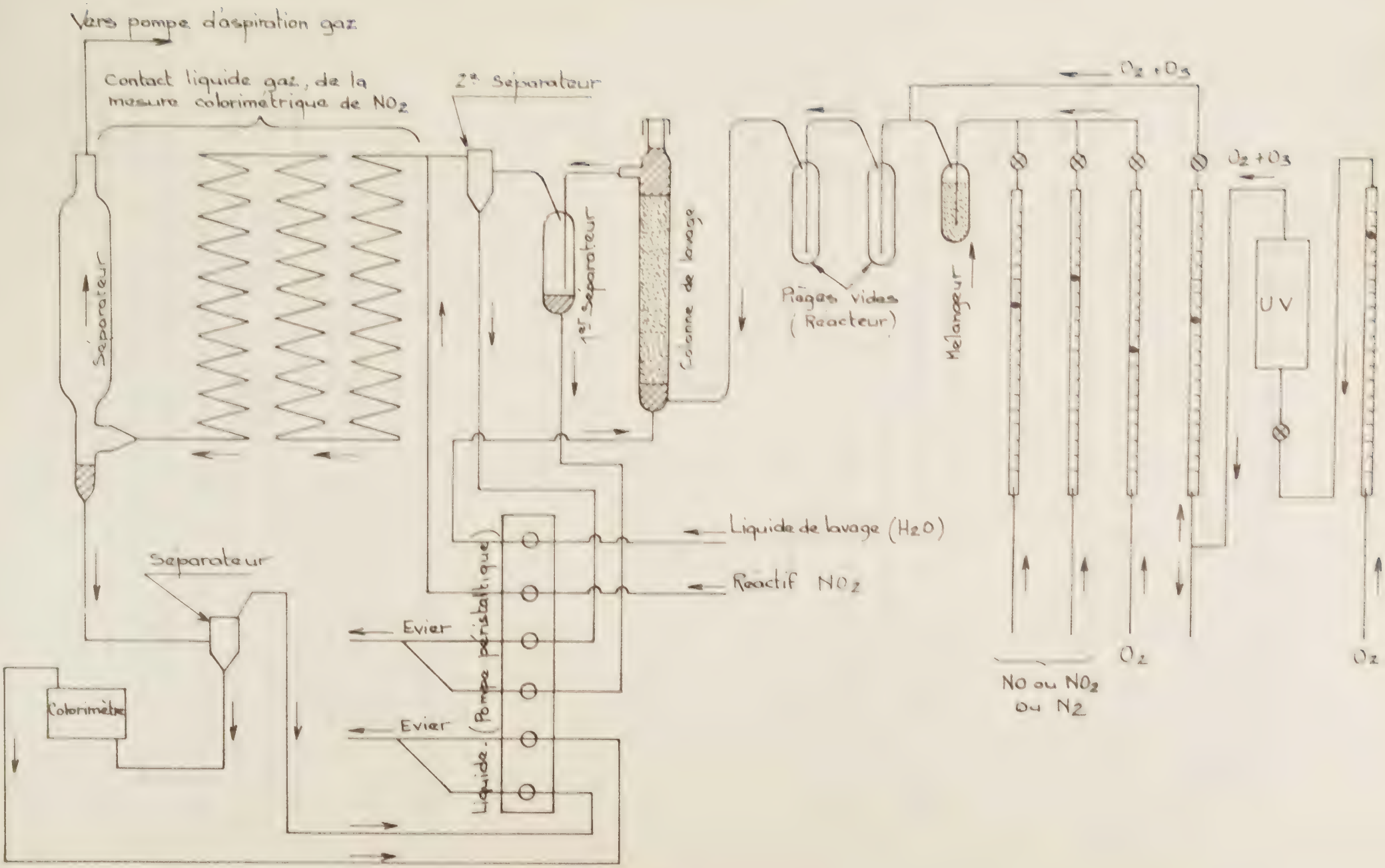

Vers pompe d'aspiration gaz
Contact liquide gaz, de la mesure colorimétrique de NO_2
2e Séparateur
1er Séparateur
Colonne de lavage
Séparateur
Pièges vides (Réacteur)
Mélangeur
$O_2 + O_3$
UV
Liquide de lavage (H_2O)
Réactif NO_2
Séparateur
Evier
Evier
Liquide (Pompe péristaltique)
Colorimètre
O_2
O_2
NO ou NO_2 ou N_2

Fig 1 (VII)

Ce procédé donne un rendement d'azote nitrique de 95 à 96 % calculé à partir du gaz ammoniac mis en oeuvre, 90 à 92 % correspondent à l'acide réellement produit, 3 à 4 % à l'absorption alcaline finale.

Dans les usines modernes, on renonce à l'absorption alcaline finale au profit de l'absorption dit "acide" en augmentant le volume des tours de 30 à 40 %.

1.2 - But des essais

Les essais, à l'échelon laboratoire, avaient pour but de démontrer que l'élimination des oxydes d'azote, par lavage à l'eau à la pression atmosphérique, des fumées de queue était possible en oxydant NO_x, sous forme d'oxyde supérieur tel que N_2O_5 très soluble dans l'eau. Nous avons donc voulu vérifier si l'ozone était capable d'assurer cette oxydation avec un bon rendement, en examinant, d'une part les réactions :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

$$2NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$$

et d'autre part la réaction globale :

$$2NO + 3O_3 \longrightarrow N_2O_5 + 3O_2$$

1.3 - Montage

Un système d'introduction, avec mélange, permet d'obtenir un gaz contenant 3 % d'oxygène dans de l'azote, et des quantités variables de NO suivant les réglages de débit. Parallèlement, un flux d'oxygène pur, provenant d'un dispositif d'excitation à 4 lampes à rayonnement ultra-violet de 10 Watts d'émission totale assure la fourniture de l'ozone nécessaire à la réaction d'oxydation. La totalité du gaz est introduite juste avant deux pièges vides, en verre, d'une contenance globale de 157 cm^3 jouant le rôle de réacteur. L'adjonction de ces deux pièges s'est révélée nécessaire au bon déroulement de l'opération d'oxydation ; ils prolongent le temps de contact du mélange $NO-NO_2-O_3$ car la réaction semble à faire en phase gazeuse.

.../...

A la sortie du "réacteur", le flux gazeux traverse une colonne de lavage (H = 170 mm - Ø = 15 mm), garnie de billes de verre de 1 à 2 mm de diamètre ; cet élément fonctionne en "colonne noyée" et la circulation du liquide et du gaz s'effectue à co-courant de bas en haut. Le liquide de lavage est séparé du gaz qui lui,est admis dans le dispositif analytique. Les débits gazeux sont contrôlés par des rotamètres et les débits liquides sont assurés, tant pour le lavage que pour l'analyse, par une pompe péristaltique. Le schéma N° 1 nous donne les détails de ce montage.

1.4 - Analyse

Elle est effectuée par colorimétrie suivant le principe et les réglages, cités précédemment.

1.5 - Etalonnage de l'ensemble analytique

Pour cette opération, qu'il faut considérer comme un contrôle du travail effectué au chapitre V, nous avons préparé deux bouteilles des mélanges gazeux suivants :

NO : 1200 PPM volume dans de l'azote pur
(contrôle de la teneur par chimiluminescence, infra-rouge et conductimétrie).

NO_2: 1140 PPM volume dans de l'azote pur
(contrôle de la teneur par spectographie de masse et par conductimétrie).

Le contrôle de ces mélanges étalons, par photocolorimétrie, avec la méthode déjà décrite et la courbe d'étalonnage effectuée au chapitre V, nous donne respectivement :

1200 PPM volume pour le mélange NO
1150 PPM volume pour le mélange NO_2.

Nous avons aussi déterminé, par iodométrie, le rendement en ozone de l'ensemble d'excitation U.V. Plusieurs analyses nous ont conduits à prendre la valeur moyenne de 4,1 mg d'ozone par litre d'oxygène.

.../...

1.6 - Résultats obtenus

1.6.1 - Réaction $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$

(NO_2 réagit sur le réactif)

Débit total du gaz ..... 30 l/h
Colonne de lavage supprimée
Volume de NO injecté ..... 12 cm^3/h
Volume d'oxygène ozonisé
introduit ..... 3 l/h
Poids d'ozone consommé ..... 12,3 mg- théorie 24mg.
Temps de séjour du gaz dans
le réacteur ..... 18 secondes.

L'oxydation de NO en NO_2 est suivie sur le photocolorimètre et au maximum du signal, correspond l'oxydation de la totalité de NO en NO_2.

Nous voyons immédiatement que la quantité d'ozone nécessaire à l'oxydation de NO en NO_2, est sensiblement moitié de celle prévue par la théorie ; comme ce phénomène se reproduit quels que soient les volumes de NO injectés, nous pensons, qu'après excitation UV, l'oxygène contient suffisamment de molécules activées pour agir lui-même.

1.6.2 - Réaction $2NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$

(N_2O_5 ne réagit pas sur le réactif).

Débit total du gaz	lavage à l'eau	Volume de NO_2 gazeux injecté	Volume d'oxygène ozonisée introduit	Poids d'ozone		Temps de réaction	Teneur résiduelle de NO_2 en PPM volume	Rendement d'épuration
				consommé	théorique			
(1) 30 l/h	sans	12cm^3/h	3,5 l/h	14,35mg	12mg	18sec	<10	98% envir
(2) 30 l/h	56cm^3/h	24cm^3/h	6 l/h	24,6mg	24mg	18sec	<20	98% envir

.../...

Dans l'essai (1), l'oxydation de NO_2 en N_2O_5 se traduit par la disparition complète du signal du photocolorimètre. Bien que plus forte que ne le prévoit la théorie, la consommation réelle d'ozone peut être considérée comme étant du même ordre de grandeur, ce que l'essai (2) semble confirmer à la précision de mesure près.

1.6.3 - Réaction globale $2NO + 3O_3 \longrightarrow N_2O_5 + 3O_2$

Débit total du gaz	lavage à l'eau	Volume de NO gazeux	Volume d'oxygène ozonisée introduit	Poids d'ozone		Temps de réaction	Teneur résiduelle de NO en PPM volume	Rendement d'épuration
				consommé	théorique			
(1) 30 l/h	56cm³/h	12cm³/h	9 l/h	36,9mg	36mg	18sec.	10	98% envir.
(2) 30 l/h	56cm³/h	18cm³/h	13,5 l/h	55,75 mg	54mg	18sec.	20	98% envir.
(3) 35 l/h	56cm³/h	21cm³/h	17,5 l/h	71,75mg	63mg	15sec.	20	98% envir.

Dans l'essai (3), nous voyons immédiatement que dans nos conditions opératoires, la diminution du temps de contact NO - O_3 par augmentation du débit total du gaz, semble défavorable à l'oxydation en N_2O_5 (en fonctionnement stoéchiométrique). Il est nécessaire dans ce cas, d'augmenter la quantité d'ozone introduite de 15 % environ.

Les différents essais effectués, pour oxyder le monoxyde d'azote par l'oxygène ozonisé, nous montrent que la réaction :

$$2NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$$

et

$$2NO + 3O_3 \longrightarrow N_2O_5 + 3O_2$$

semblent se dérouler comme le prévoit la théorie, à l'erreur de mesure près.

.../...

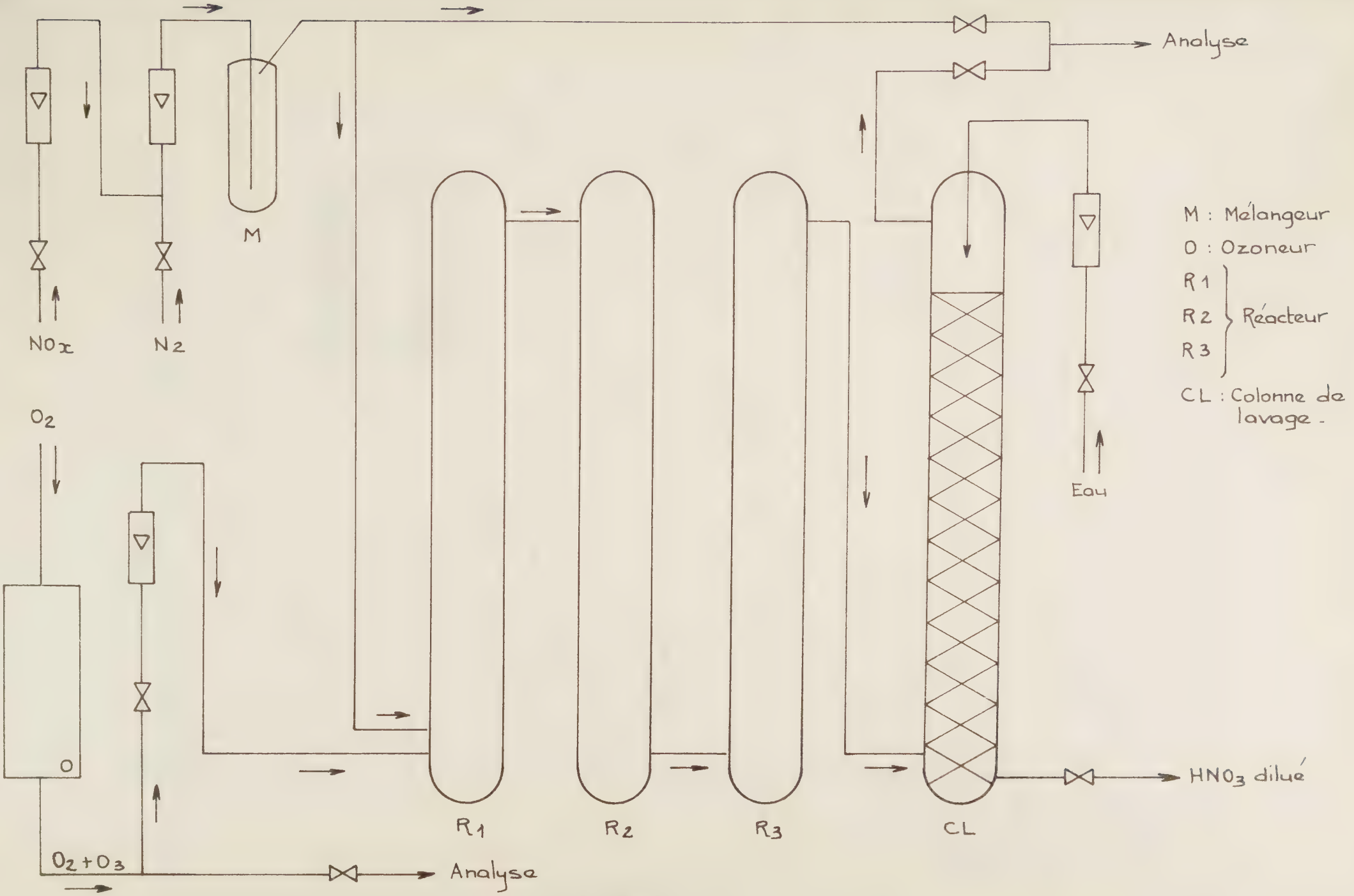
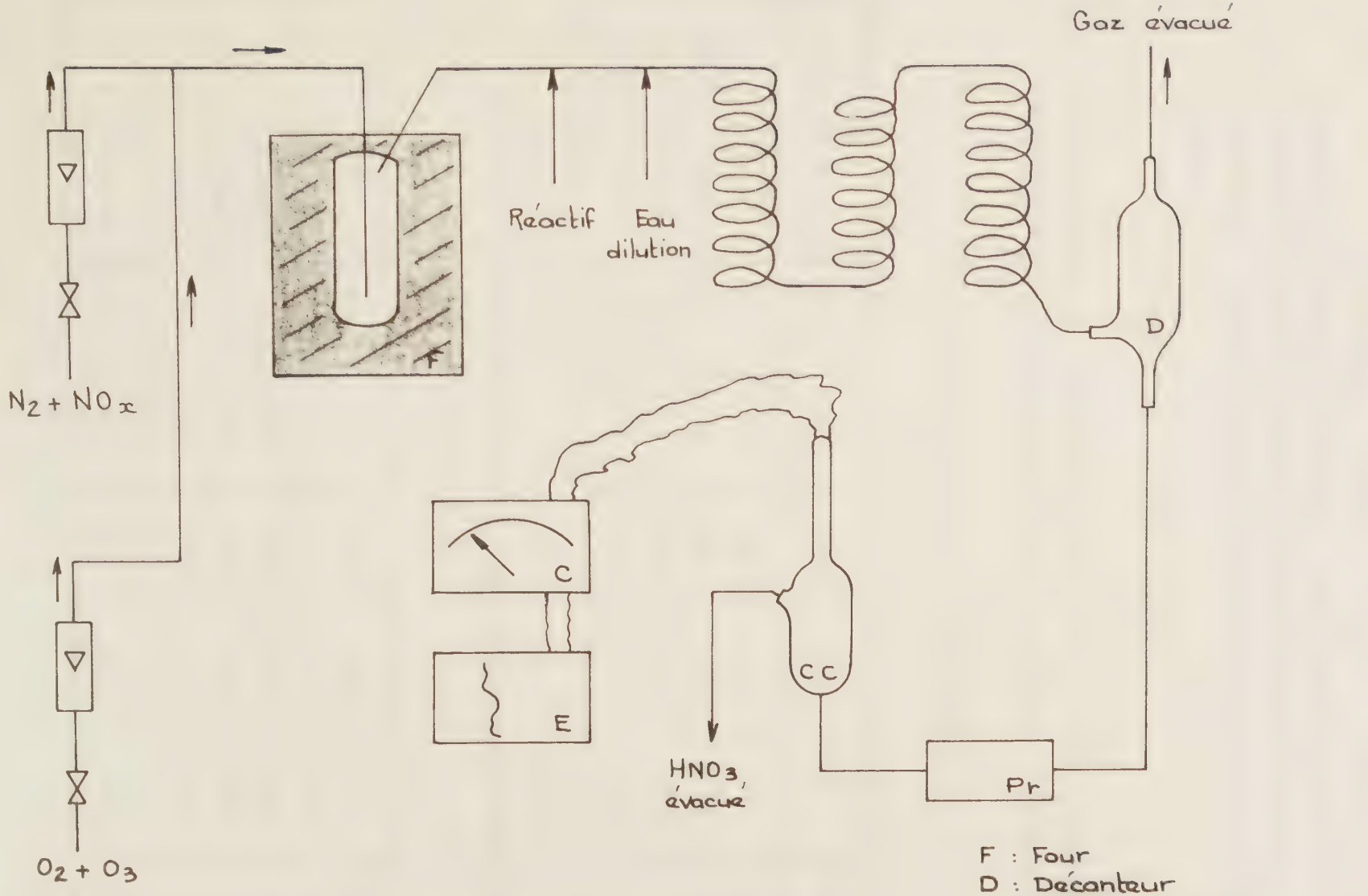

Analyse
M
NOx
N2
O2
O
O2+O3
Analyse
R1
R2
R3
CL
Eau
HNO3 dilué
M : Mélangeur
O : Ozoneur
R1
R2
R3
Réacteur
CL : Colonne de lavage.

Fig 2 (VII)



F : Four
D : Décanteur
Pr : Pompe Technicon
CC : Cellule conductimétrique
C : Conductimètre
E : Enregistreur

FIG 3 (VII)

1.7 - Essais sur pilote

Les résultats obtenus à l'échelon laboratoire, nous ont conduits à effectuer une série d'essais sur une unité susceptible de traiter un débit gazeux de l'ordre du mètre cube/heure, et de réexaminer l'influence de la stoéchiométrie suivant la réaction globale :

$$2NO + 3O_3 \longrightarrow N_2O_5 + 3O_2$$

et l'influence du temps de contact, avant lavage, entre NO et O_3.
Les résultats obtenus sont transcrits dans les tableaux I et II.

1.7.1 - Influence de la stoéchiométrie

tr	Q G	QO_2	O_3	NO_e	NO_s	S	Qlav	R^{dt}%
15,9	1030	50	0	920	875	0	30	5 env.
16,6	1000	37	1180	950	270	0,83	29,5	70,5
16,4	1000	48	1416	940	110	1,004	30	87,7
16,4	1000	50	1525	915	28	1,11	29	96,8

1.7.2 - Influence du temps de contact, avant lavage, entre NO et O_3.

tr	Q G	$Q O_2$	O_3	NO_e	NO_s	S	Q lav	R^{dt}%
5,5	1000	50	1450	975	175	0,994	30	81
10,9	1000	50	1440	965	155	0,996	31	83
16,4	1000	48	1416	940	110	1,004	30	88
21,5	750	50	1475	950	25	1,032	30	97
31,2	500	50	1475	970	21	1,015	29	98

.../...

tr = temps de réaction en secondes

Q_G = débit de gaz à épurer en litres heure

Q_{O_2} = débit d'oxygène ozonisé en litres heure

Q_{lav} = débit d'eau de lavage en litres heure

O_3 = teneur en ozone en PPM volume

NO_e = teneur en NO avant l'épuration en PPM volume

NO_s = teneur en NO après l'épuration en PPM volume

S = stoéchiométrie

$R^{dt}\%$ = Rendement d'épuration.

Le rendement est défini par la formule :

$$R^{dt}\% = \frac{\left(Q_G \cdot (NO_e)\right) - \left((NO_s) \cdot (Q_G + QO_2)\right)}{Q_G \cdot (NO_e)} \times 100$$

Conclusion

A l'échelle laboratoire comme au stade pilote 1 Nm^3/h, l'élimination du monoxyde d'azote présent dans des fumées, est possible après son oxydation par l'ozone.

Avec les essais que nous avons effectués, nous avons voulu montrer que si nous assurons un temps de contact suffisamment long entre les deux gaz NO et O_3, la réaction peut être complète à pratiquement 100 %, et ne nécessite que la quantité stoéchiométrie d'oxydant. L'oxyde d'azote obtenu, N_2O_5, très soluble, est facilement retenu par lavage à l'eau, avec laquelle il forme de l'acide nitrique directement valorisable, dans des colonnes à garnissage dont la technique est bien connue. Quant au coût de l'opération, il restera tributaire des disponibilités en oxygène et en énergie à bon marché, ce qui dépend essentiellement de la conjoncture actuelle.

En toute objectivité, bien que relativement simple de mise en oeuvre, le procédé risque d'être plus onéreux en exploitation que la plupart de ceux qui ont vu le jour jusqu'ici, mais pour plus de rigueur, chaque cas doit être examiné dans son contexte industriel.

CHAPITRE VIII

REACTIONS DE L'ANTIPYRINE AVEC LES NITRITES EN MILIEU ACIDE EN PRESENCE DE SELS DE METAUX ET D'EAU OXYGENEE

1) Antipyrine et eau oxygénée
2) Antipyrine eau oxygénée et sel de Manganèse
3) Antipyrine eau oxygénée et sel de Cobalt.

D'une manière tout à fait fortuite, nous nous sommes aperçus que, si nous introduisions de l'eau oxygénée dans le réactif, la nitrosation de l'antipyrine, sous l'action des nitrites, en milieu acide, développait cette fois-ci, une coloration rouge au lieu de bleue et que l'on obtenait encore une plus grande sensibilité lorsque l'on ajoutait au réactif, contenant déjà l'oxydant, un sel de manganèse ou de cobalt.

En complément du travail que nous avons déjà effectué, nous avons jugé intéressant d'examiner cette réaction colorimétrique en nous plaçant dans les conditions requises pour le dosage du peroxyde d'azote. De ce fait, à part la mise hors de fonctionnement de la source de production d'ozone devenue inutile, les conditions de marche de l'ensemble analytique sont restées les mêmes en ce qui concerne les débits de gaz et des liquides. La modification a surtout porté sur la préparation du réactif et son injection dans le contact liquide-gaz, car pour des raisons de conservation, nous avons été obligés de préparer séparément les constituants du réactif, à savoir :

A - Une solution aqueuse d'antipyrine
B - Une solution acide contenant l'eau oxygénée et les sels de métaux.

Dans le fonctionnement de l'ensemble analytique, l'utilisation de ce nouveau réactif ne pose pas de problème, la pompe péristaltique assurera le mélange en même temps que l'introduction dans le contact liquide gaz, par prélèvement, à l'aide de deux tubes de mêmes débits, des solutions citées ci-dessus. Nous avons fait en sorte que la même quantité de liquide que dans nos essais antérieurs, soit conservée, ceci afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans les trois cas suivants :

1) Antipyrine et eau oxygénée.
2) Antipyrine eau oxygénée et sel de manganèse.
3) Antipyrine eau oxygénée et sel de cobalt.

Dans chacun de ces trois cas, la coloration obtenue étant sensiblement la même, nous avons effectué les mesures à 5500 Å, et

.../...

les courbes d'étalonnage ont été tracées en utilisant le système précédemment décrit, des étalons liquides de nitrite de sodium.

1 - Antipyrine et eau oxygénée

Réactif
- Solution A : 20 grammes d'Antipyrine dissous dans un litre d'eau déminéralisée — prélèvement 48cm^3/h
- Solution B : Acide sulfurique Normal : 1000 cm^3 eau oxygénée à 120 volumes : 1 cm^3 — prélèvement 48cm^3/h

Le tableau suivant nous donne la comparaison entre les résultats obtenus avec l'antipyrine sans eau oxygénée et avec eau oxygénée, dans les mêmes conditions d'acidité, et la figure N° 1 l'allure des courbes tracées.

Nitrite de sodium correspondance en PPM volume de NO_2	Antipyrine $\frac{I}{I_o}$	Antipyrine H_2O_2 $\frac{I}{I_o}$
24	96	87
60	90,5	70
120	82,5	47,5
240	68	22,5
360	56	11
480	46	
916	23	

2 - Antipyrine eau oxygénée et sel de manganèse

.../...

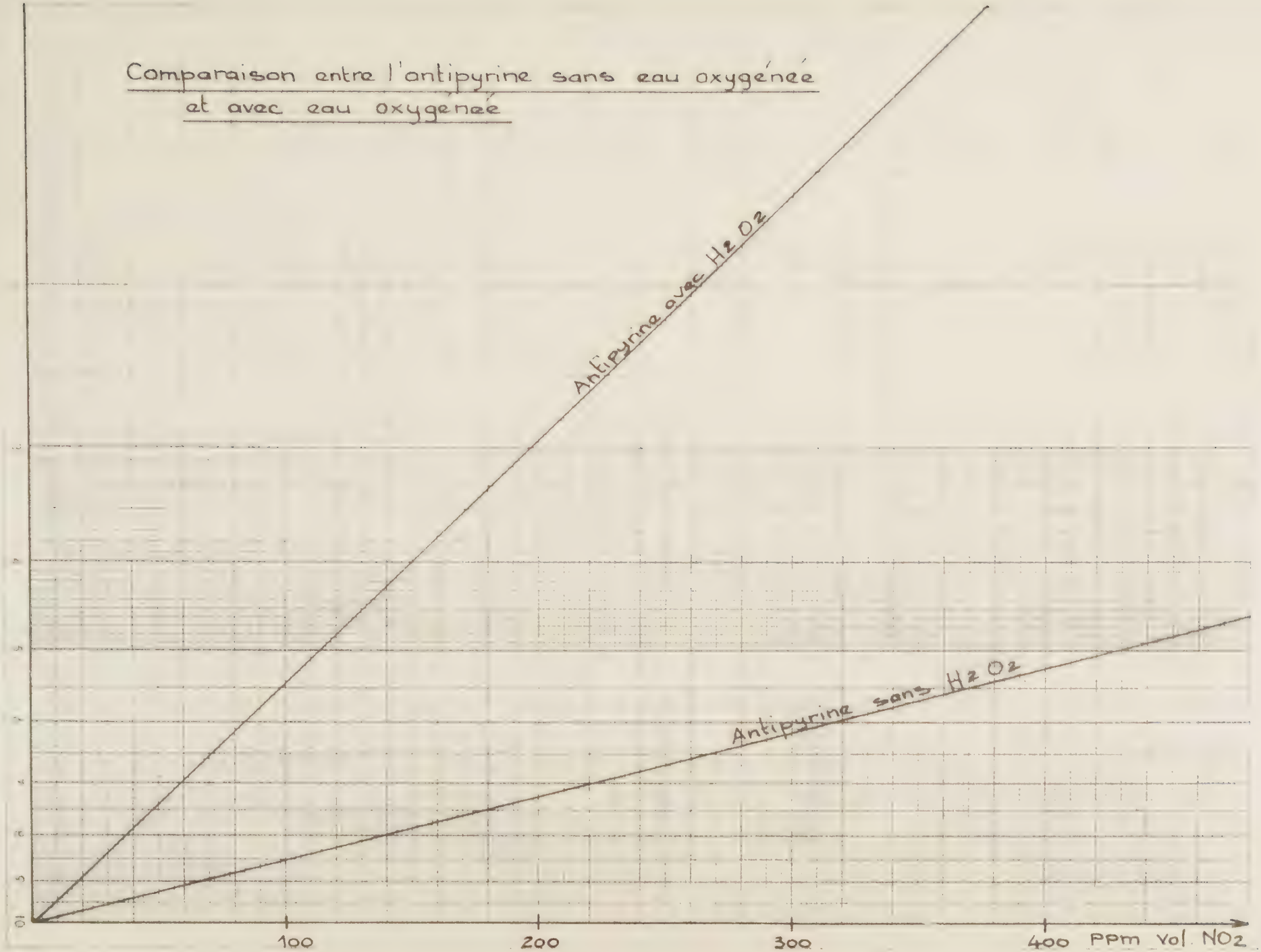

Comparaison entre l'antipyrine sans eau oxygénée
et avec eau oxygenée
Antipyrine avec H2 O2
Antipyrine sans H2 O2
100
200
300
400 PPm Vol NO2

FIG 1 (VIII)

Réactif

- Solution A : 20 grammes d'antipyrine dissous dans un litre d'eau déminéralisée } prélèvement 48cm^3/h
- Solution B : Acide sulfurgique N/5 : 1000 cm^3 ; Eau oxygénée à 120 volumes : 1 cm^3 ; Sulfate de manganèse : 2 grammes. } prélèvement 48cm^3/h

3 - Antipyrine eau oxygénée et sel de cobalt

Réactif

- Solution A : 20 grammes d'antipyrine dissous dans un litre d'eau diminéralisée } prélèvement 48cm^3/h
- Solution B : Acide sulfurique N/5 : 1000 cm^3 ; Eau oxygénée à 120 volumes : 1 cm^3 ; Chlorure de cobalt : 2 grammes. } prélèvement 48cm^3/h

Avec cette composition, nous arrivons au réactif le plus sensible. Le tableau suivant nous donne la comparaison entre les résultats obtenus dans les cas 2 et 3.

Nitrite de sodium correspondance en PPM volume de NO_2	Antipyrine $+H_2O_2$ + sulfate de manganèse $\frac{I}{I_o}$	Antipyrine $+H_2O_2$ + chlorure de cobalt $\frac{I}{I_o}$
4,8	91	76
12	80	50
24	61	25
36	47	12,5
60	28	
84	17	

Les figures 2 et 3 nous montrent l'allure des courbes tracées.

.../...

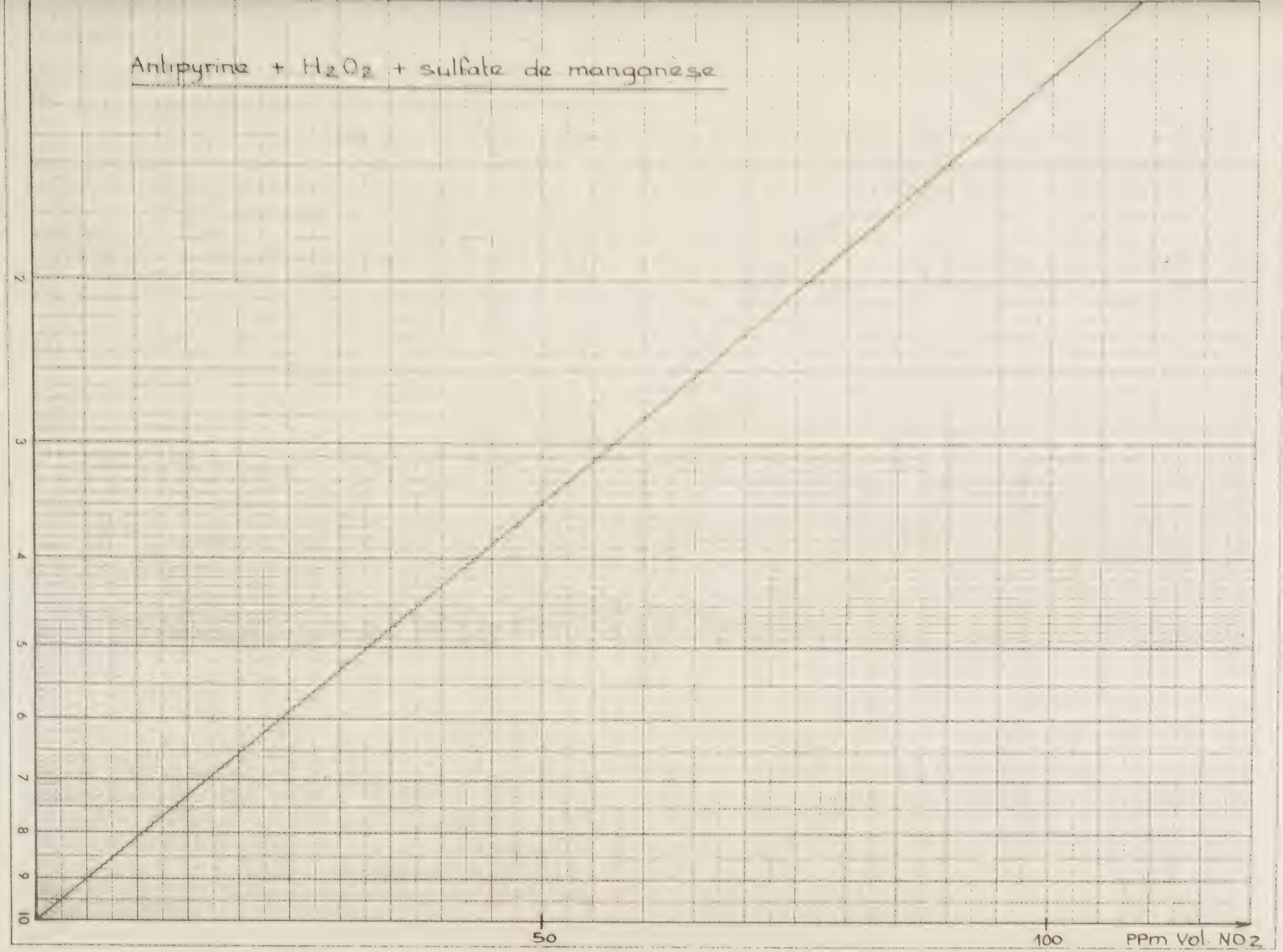

Antipyrine + H_2O_2 + sulfate de manganèse
2
3
4
5
6
7
8
9
10
50
100
PPm Vol. NO2

Fig 2 (viii)

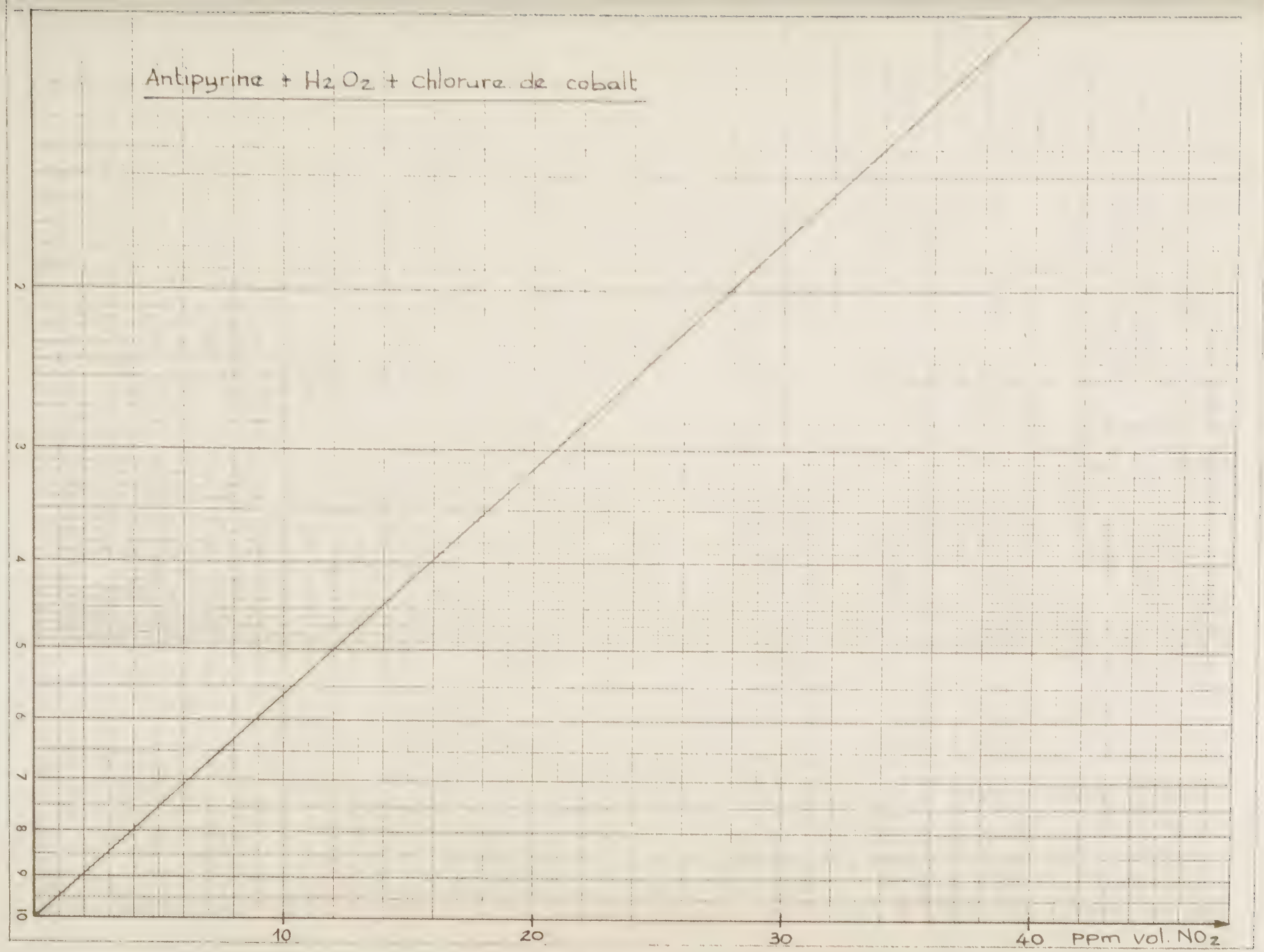

Antipyrine + H_2O_2 + chlorure de cobalt
2
3
4
5
6
7
8
9
10
10
20
30
40
ppm vol. NO_2

Fig 3 (VIII)

Il faut noter que si nous soumettons la solution acide d'antipyrine à l'action des étalons liquides de nitrite de sodium, avant l'introduction de l'eau oxygénée seule, ou additionnée des sels de métaux que nous avons testés, la coloration bleue, déjà observée et utilisée pour la mesure photocolorimétrique, persiste.

Avec ces trois réactions, outre le changement de couleur, nous ne pouvons que constater l'accroissement progressif de la sensibilité, suivant la composition du réactif employé, sans pouvoir affirmer qu'il s'agit de la nitrosation de l'antipyrine ou d'une combinaisons plus complexe où entrerait en jeu l'eau oxygénée et le cation métallique.

Devant la difficulté d'isoler les produits formés dans les trois cas, et de déterminer leurs structures, nous n'avons pas poussé plus loin nos expériences.

.../...

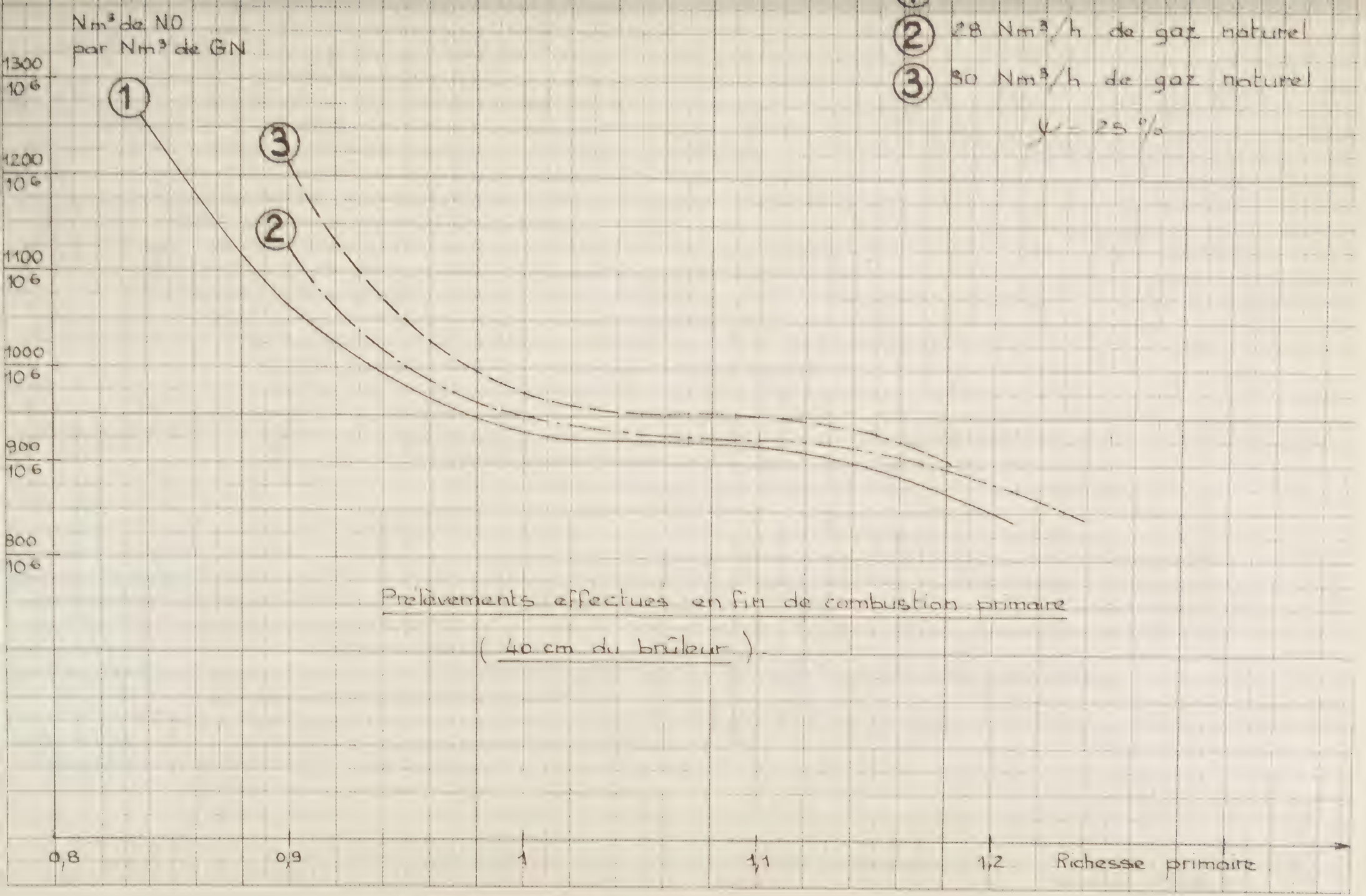
CONCLUSION

Par ce travail, nous avons voulu étendre les connaissances actuelles sur la mesure des teneurs en monoxyde d'azote dans les gaz, et nous nous sommes penchés plus particulièrement sur son dosage à l'émission.

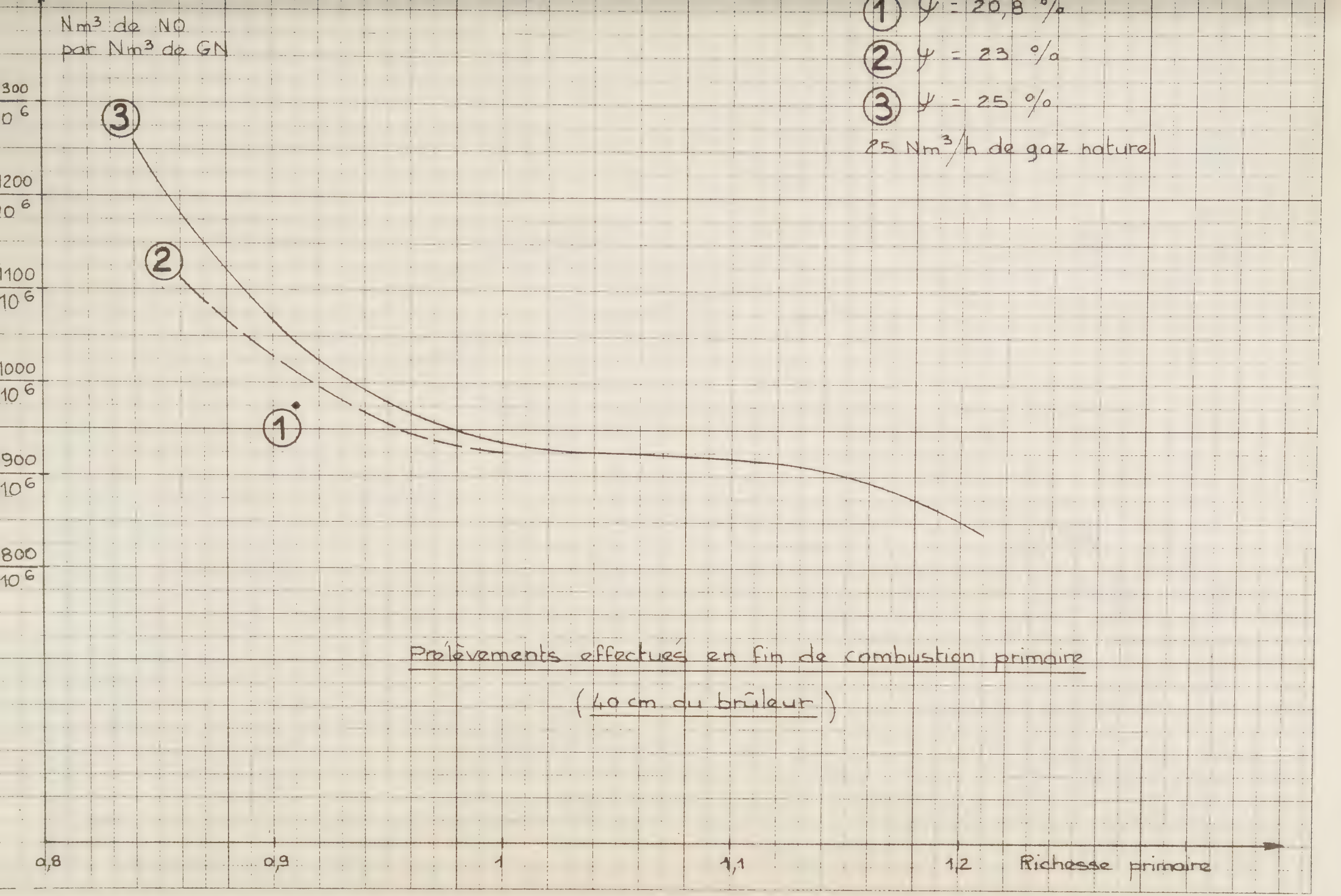
Notre choix s'est porté sur une méthode photocolorimétrique en continu, parce qu'elle nous semblait garantir une meilleure spécificité, malgré une servitude plus contraignante et un temps de réponse plus important, par rapport à certains appareils utilisés aujourd'hui. Elle s'est avéré néanmoins très satisfaisante dans les divers cas qui nous ont été soumis.

La mise au point de cette méthode nous a conduits à étudier un système, peu utilisé en colorimétrie, d'oxydation directe, par l'ozone, du monoxyde d'azote présent dans des effluents gazeux. Les résultats obtenus nous ont conduits, tout naturellement, à examiner l'éventuelle adaptation industrielle des constatations que nous avons faites.

Enfin, dans l'élaboration du réactif, l'utilisation de l'eau oxygénée et de certains sels de métaux en addition à l'antipyrine nous a permis d'apercevoir certaines réactions, se produisant avec les nitrites, et qui pourraient, peut-être, présenter quelque intérêt. N'ayant tout juste pu qu'effleurer la question, nous pensons, cependant, avoir apporté une petite contribution aux délicats problèmes rencontrés dans le dosage des oxydes d'azote à l'émission.



Essai n° 2 . fig 1


Nm³ de NO
par Nm³ de GN
300
10 6
1200
10 6
1100
10 6
1000
10 6
900
10 6
800
10 6
3
2
1
① ψ = 20,8 %
② ψ = 23 %
③ ψ = 25 %
25 Nm³/h de gaz naturel
Prélèvements effectués en fin de combustion primaire
(40 cm du brûleur)
0,8
0,9
1
1,1
1,2
Richesse primaire

Nm³ de NO
par Nm³ de GN

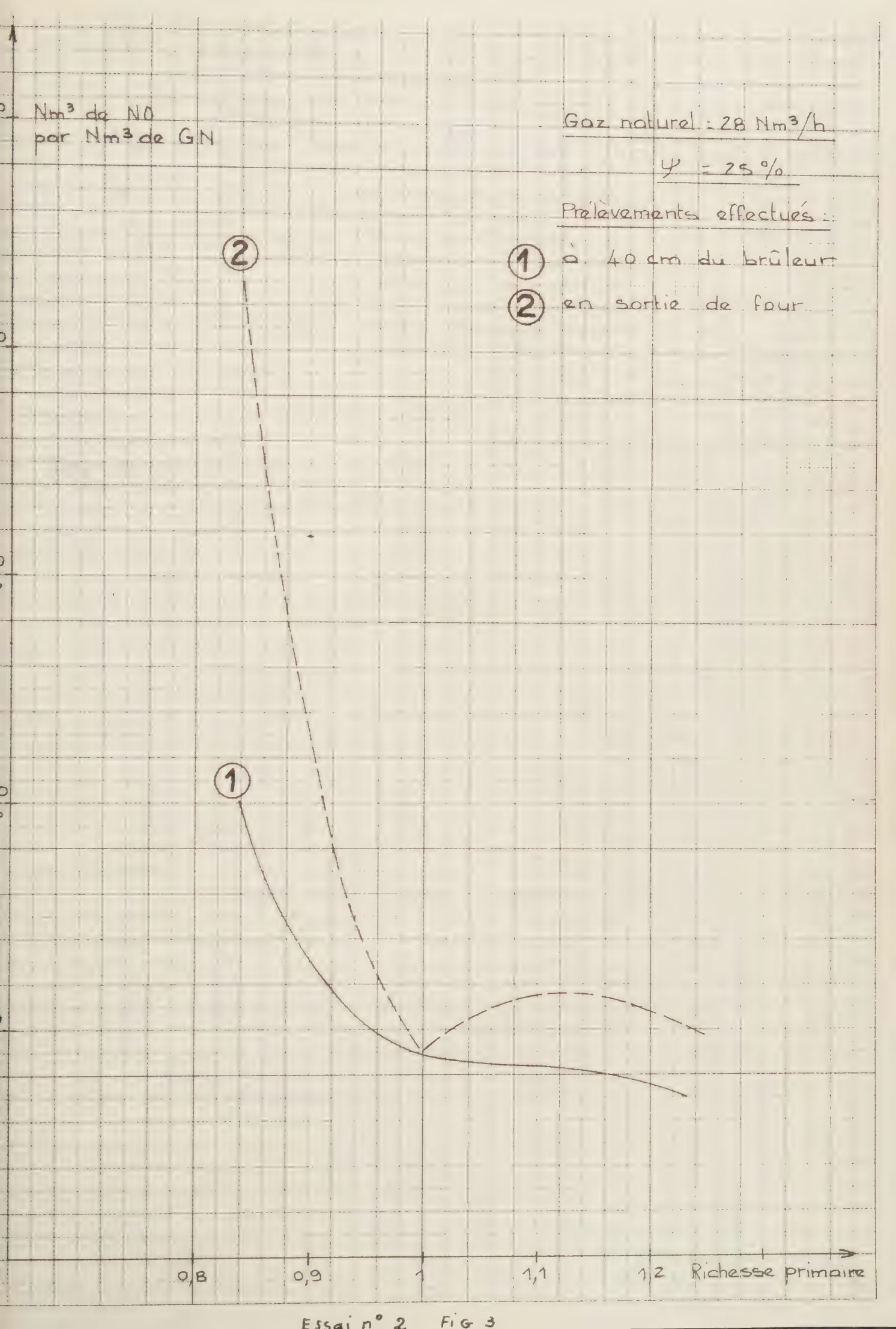
Gaz naturel : 28 Nm³/h

φ = 25 %

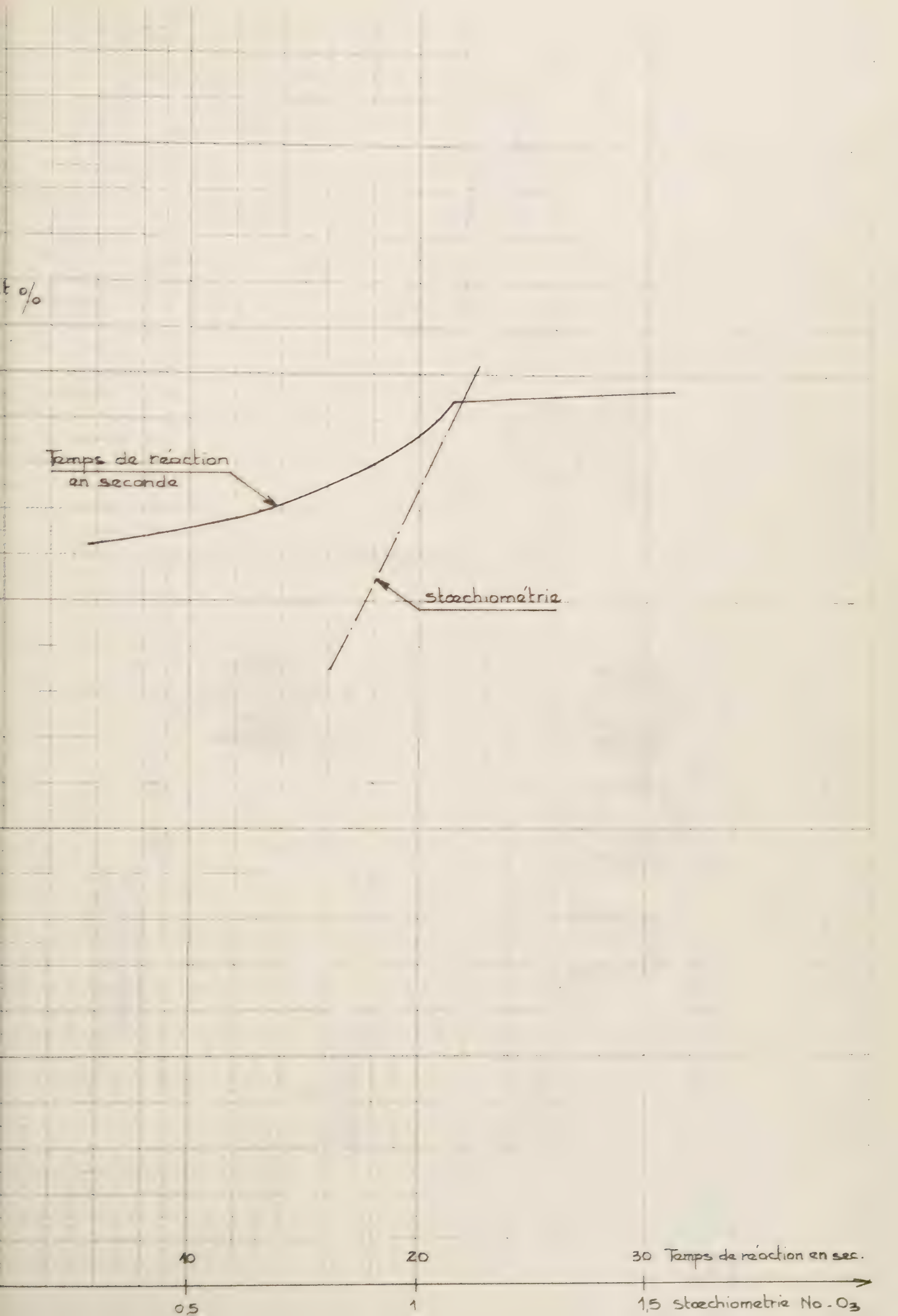
Prélèvements effectués :

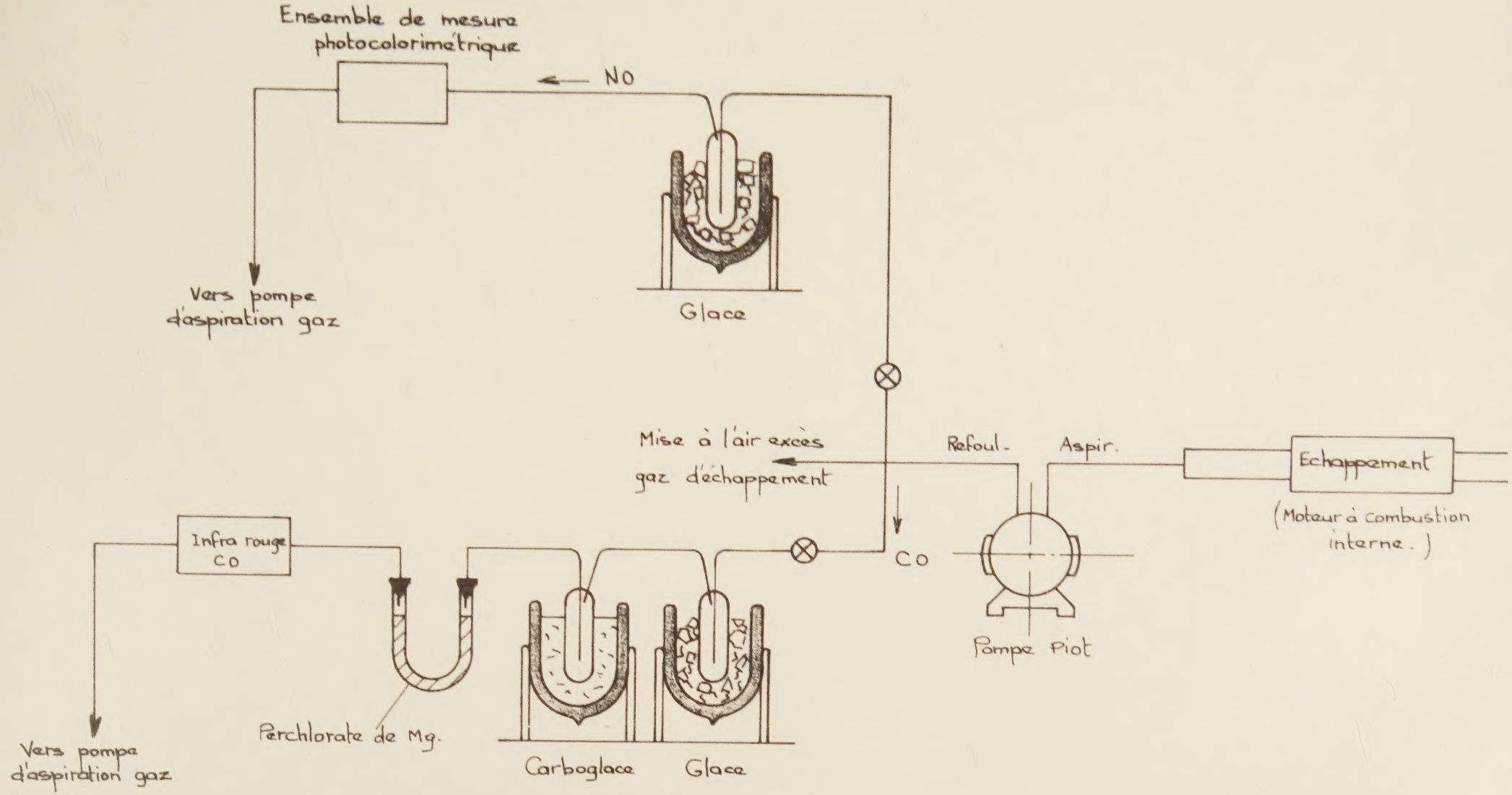
① à 40 cm du brûleur

② en sortie de four



Essai n° 2 Fig 3


t %
Temps de réaction
en seconde
Stoechiométrie
10
20
30 Temps de réaction en sec.
0,5
1
1,5 Stoechiometrie No - O3


Ensemble de mesure photocolorimétrique
NO
Vers pompe d'aspiration gaz
Glace
Mise à l'air excès gaz d'échappement
Refoul.
Aspir.
Echappement
(Moteur à combustion interne.)
Infra rouge CO
CO
Pompe Piot
Perchlorate de Mg.
Carboglace
Glace
Vers pompe d'aspiration gaz